Library

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE
STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG
VON
ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRUHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien
SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

114. BAND, 3./4. HEFT

MIT 25 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1924

Ausgegeben am 15. Dezember 1924
Printed in Germany

Inhalt.

Seite

H. Freundlich, F. Stapelfeldt und *H. Zocher*, Quantitative Untersuchungen am Vanadinpentoxydsol. I. Die Strömungsanisotropie. (Mit 6 Figuren im Text) 161

H. Freundlich, F. Stapelfeldt und *H. Zocher*, Quantitative Untersuchungen am Vanadinpentoxydsol. II. Das Wirbelkreuz. (Mit 4 Figuren im Text) . . . 190

Max Bodenstein und *H. Lütkemeyer*, Die photochemische Bildung von Bromwasserstoff und die Bildungsgeschwindigkeit der Brommolekel aus den Atomen. (Mit 1 Figur im Text) . . . 208

M. Centnerszwer und *B. Bruns*, Die stufenweise Dissoziation des Magnesiumkarbonats. (Mit 5 Figuren im Text) . . . 237

Georg-Maria Schwab und *Gerhart Hentke*, Über den Lösungsvorgang von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff. (Mit 1 Figur im Text) . . . 251

L. Frank, Über Eigenschafts-Zusammensetzungs-Kurven binärer Flüssigkeitsgemische 257

P. Walden, Herm. Ulich und *F. Lassa*, Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen bei 0°, 25° und 56°. (Mit 1 Figur im Text) . . . 275

P. Walden und *Herm. Ulich*, Ergebnisse einiger neuer Leitfähigkeitsuntersuchungen an nichtwässerigen Salzlösungen. Die Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur; Ionenwanderungsgeschwindigkeiten. (Mit 4 Figuren im Text) . . . 297

O. Feussner, Eine Bemerkung zu der Arbeit der Herren A. Eucken und O. Neumann »Zur Kenntnis des Wiedemann-Franzschen Gesetzes«. I. . . . 320

Ernst Cohen, Wilhelma A. T. de Meester und *A. L. Th. Moesveld*, Piezochemische Studien. XXVI. Der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit. Das System Naphthalin-Tetrachloräthan. (Mit 4 Figuren im Text) . . . 321

Bücherschau.

Jean Perrin, Die Atome. Dritte Auflage . . . 334

K. Bauer, Chemie-Büchlein . . . 334

Max Born, Das Wesen der Materie. Zweite Auflage . . . 335

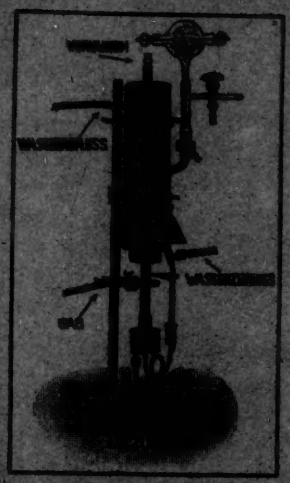
H. Lorenz, Das Verhalten fester Körper im Flüssigkeitsbereich . . . 335

Felix Cornu, Blätter liebenden Gedenkens und Verstehens . . . 335

Ed. Donath und Otto Burian, Die Kohlenstoffoxyde . . . 336

Pfeiffer

Neue Quecksilber-Dampfstrahlpumpe



Liste No. 30 verlangen.

Ganz aus **Stahl** – D. R. P. angemeldet

Saugleistung:

15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in **10 Sekunden** vom Vorvakuum ab.

Vgl. Technische Physik, 1922, Heft 12; Physikalische Zeitschrift, 1922, pag. 463.

*

Hochvakuum-Pumpen D. R. P.

Vakua bis 1/1 000 000 mm Hg.

Saugleistung bis 60 cbm pro Stunde.

*

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 14

Quantitative Untersuchungen am Vanadinpentoxydsol.

I. Die Strömungsanisotropie.

Von

H. Freundlich, F. Stapelfeldt und H. Zocher.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 24.)

Unter Strömungsanisotropie wird in der folgenden Untersuchung die Doppelbrechung und der Dichroismus verstanden, die beim Strömen mancher kolloider Lösungen, wie des Vanadinpentoxydsols, der Lösungen des Benzopurpurins, Baumwollgelbs, Anilinblaus usw. beobachtet werden. Qualitativ sind diese Erscheinungen schon nach verschiedener Richtung hin verfolgt worden, quantitativ noch nicht. Nur eine quantitative Untersuchung befasst sich mit einer Erscheinung, die auf das engste mit der Strömungsanisotropie verknüpft ist; es ist die Arbeit von Cotton und Mouton[1]) über das Majoranaphänomen in Eisenoxydsolen. Man versteht darunter bekanntlich die Doppelbrechung und den Dichroismus, die in diesem Sol unter dem Einfluss eines Magnetfeldes entstehen. Bei allen diesen kolloiden Lösungen rührt die Anisotropie daher, dass in ihnen nichtkugelige Teilchen vorhanden sind, die sowohl durch eine Bewegung der Flüssigkeit wie durch ein magnetisches Feld oder durch einen elektrischen Strom gerichtet werden können; insofern betrifft also die Untersuchung von Cotton und Mouton eine Er-

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (8) **11**, 145, 289 (1907). Vielleicht müssten hier noch die Untersuchungen von Bergholm und Björnståhl [Physik. Zeitschr. **21**, 137 (1920)] und Björnståhl [Phil. Mag. (6) **42**, 352 (1921)] erwähnt werden, die die Doppelbrechung von V_2O_5- und *Au*-Solen in einem Wechselstromfeld untersuchten.

scheinung ganz gleicher Art. Ihre Ergebnisse sind nicht ganz durchsichtig. Das Fe_2O_3-Sol wird z. B. je nach den Versuchsbedingungen positiv oder negativ doppelbrechend. Wahrscheinlich beruht dies darauf, dass in ihm Teilchen verschiedener Form enthalten sind, und zwar stark und schwach blättchenförmige[1]). Das Vanadinpentoxydsol, an dem die nachfolgenden Versuche allein angestellt wurden, versprach einfachere Ergebnisse, da man in ihm bisher nur stäbchenförmige Teilchen gefunden hat. Diese Erwartung bestätigte sich insofern, als in der Tat beim Vanadinpentoxydsol nur eine positive Doppelbrechung und ein positiver Dichroismus beobachtet wurden. Trotzdem bleibt sein Verhalten mannigfaltig und verwickelt genug.

I. Die Versuchsanordnung.

Es wurde die Doppelbrechung und der Dichroismus von strömendem Vanadinpentoxydsol gemessen, und zwar floss das Sol stets durch ein Rohr, das einen rechteckigen Querschnitt hatte; beobachtet wurde in der Richtung der schmalen Seite des Rechtecks durch die Flüssigkeit hindurch. Die Schicht der strömenden Flüssigkeit verhält sich dann weitgehend wie die Platte eines einachsigen, positiv dichroitischen Kristalles, der parallel zu seiner Achse geschnitten ist, und dessen optische Achse mit der Strömungsrichtung übereinstimmt[2]).

1. Die Strömungsanordnung.

Der Strömungsapparat, mit dem die Doppelbrechung erzeugt wird, muss nun im einzelnen folgenden Anforderungen genügen:

a) Das Sol muss mit gleichmässiger konstanter Geschwindigkeit strömen; das wird durch Anwendung des Prinzips der Mariotteschen Flasche erreicht.

b) Das Sol muss auf konstanter Temperatur gehalten werden; denn es stellte sich heraus, dass die Anisotropie merklich temperaturempfindlich ist. Daher sind das Vorratsgefäss und das Strömungsrohr in einen Thermostaten eingebaut.

c) Das „Rohr mit dem rechteckigen Querschnitt", im folgenden Strömungsrohr genannt, muss in jeder Weise justierbar sein, so insbesondere derart, dass seine Ebene senkrecht zur Lichtrichtung gestellt werden kann; das rechteckige Rohr ist deshalb mit der Mariotteschen Flasche und dem Thermostaten zu einem starren System verbunden, das als Ganzes justiert werden kann.

Der ganze Apparat (Fig. 1) steht über dem Polarisationsspektrometer, das zur Messung der Doppelbrechung dient. Die eigentliche Strömungsvorrichtung wird gebildet von dem Vorratsgefäss A, dem Verbindungsrohr B, dem Strömungsrohr C und dem Ablaufrohr D. In die beiden Tuben des Vorratsgefässes sind mit Gummistopfen das

---

[1]) Siehe Zocher, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 293 (1921).

[2]) Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 453.

Thermometer E und ein Rohr eingesetzt, durch das bei F die Luft zutritt, und das bei G erweitert ist, da die Flüssigkeit unter Umständen zurücksteigt. Das Verbindungsrohr ist zu einer Schleife gebogen, um die Anwendung von Hähnen zu vermeiden.

Das Strömungsrohr C ist mit Hilfe eines Korkens in die becherartige Erweiterung des Verbindungsrohres derart eingekittet, dass das Sol nicht mit dem Korken, sondern nur mit Glas und dem Kittmaterial, Pizein, in Berührung kommt. Es besteht aus zwei planparallelen Glasplatten von den Dimensionen $82{\cdot}5 \times 15{\cdot}5 \times 1{\cdot}5$ mm, zwischen die zwei Glasstreifen gekittet sind. Die Flüssigkeitsschicht darin ist 8·24 mm breit und 0·63 mm dick — wie mit einem Messmikroskop festgestellt wurde — so dass also der Lichtweg im Sol 0·63 mm beträgt. Wenn die Flüssigkeit aus dem Strömungsrohr frei ausflösse, so würde sie bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten abtropfen, also nicht in stetigem Strome austreten. Daher taucht C in eine kleine Menge Flüssigkeit ein, die sich in dem Abflussrohr D ansammelt. Dies kann am Ende der Messung mit seinem rechten Ende so weit gesenkt werden, dass die Flüssigkeit vollkommen abläuft.

Die Flüssigkeit wird in dem Messzylinder H aufgefangen. Die Strömungsgeschwindigkeit wird so unmittelbar mit einer Stoppuhr bestimmt, und, da es auf den absoluten Wert nicht ankommt, einfach durch die in der Zeiteinheit durchgelaufene Flüssigkeitsmenge (ccm/sec) gemessen.

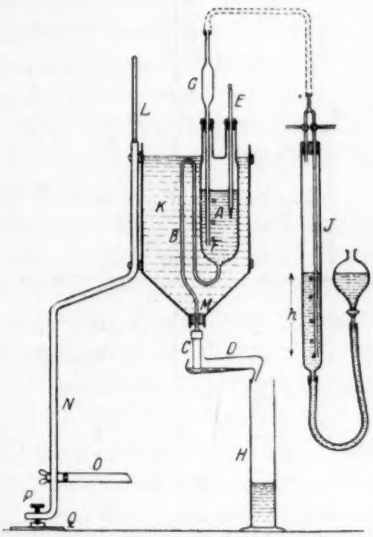


Fig. 1.

Die Strömungsgeschwindigkeit kann dadurch variiert werden, dass bei F ein konstant gehaltener Unterdruck, der Atmosphärendruck selbst oder ein konstant gehaltener Überdruck zutritt. Das geschieht mit dem Druckregeler J, der bei der gezeichneten Stellung der Dreiwegehähne einen konstanten Unterdruck liefert; bei geeigneter Umstellung der Hähne und Anwendung von Druckluft erreicht man in entsprechender Weise einen konstanten Überdruck. Der Über- oder Unterdruck, der immer durch h gemessen wird, kann durch Heben und Senken des Niveaugefässes verändert werden.

Das Vorratsgefäss A befindet sich in dem mit Druckluft gerührten Wasserbade K und ist mit seinen beiden Tuben an den Rundstäben L festgeklammert, ebenso Heizkörper und Thermoregulator, die die Temperatur des Bades regulieren. Der Thermostat ist unten durch den Gummistopfen M abgeschlossen, der ohne weiteres dicht hält. Das Strömungsrohr ragt also frei heraus. Die hierdurch bedingte Ungenauigkeit in der Konstanthaltung der Versuchstemperatur fällt nicht ins Gewicht, da diese nur zwischen 10° und 35° variiert wird.

Das Thermostatengefäss steht auf drei Beinen aus kräftigen quadratischen Eisenstäben N, die unten durch einen grossen, ebenfalls sehr kräftigen Ring O untereinander verbunden sind. Die Beine ruhen mit Stellschrauben P auf Unterlegplatten. Eine von diesen ist am Tisch festgeklammert und dient als Drehpunkt für die Drehung des ganzen Strömungsapparates um eine vertikale Achse. Die beiden anderen Unterlegplatten gleiten

dabei auf Glasplatten Q. Zur Feinausführung dieser Drehbewegung dient eine Schraube, die an dem Ring O diametral gegenüber der festen Unterlegplatte angreift, und die zur Vermeidung eines toten Ganges gegen eine starke Spiralfeder wirkt. Mit dieser Schraube und mit den Stellschrauben P kann der Strömungsapparat — und damit auch das Strömungsrohr — in jeder Weise justiert werden.

2. Die optische Anordnung.

Ehe etwas näher auf die optische Versuchsanordnung eingegangen wird, mag noch einiges Grundsätzliche auseinandergesetzt werden. Wie schon gesagt, verhält sich das vom Sol durchflossene Rohr weitgehend wie eine positiv einachsige, positiv dichroitische Kristallplatte, die parallel zur Achse geschnitten ist, und deren Achse in die Strömungsrichtung fällt. Geht geradlinig polarisiertes Licht durch die Schicht hindurch, so hat man mit einer Veränderung zu rechnen, wie sie Fig. 2 wiedergibt. In ihr ist FO die (senkrechte) Strömungsrichtung, also die optische Hauptachse der strömenden Flüssigkeitsschicht. Das geradlinig polarisierte einfallende Licht schwingt mit seinem elektrischen Vektor in einem Winkel von 45° und ist durch AC wiedergegeben. Beim Eintritt in die Flüssigkeitsschicht wird es in zwei Komponenten gleicher Intensität zerlegt: den ordentlichen Strahl (abgekürzt: o. Strahl), der mit der Amplitude OE senkrecht zur optischen Achse schwingt, und den ausserordentlichen Strahl (abgekürzt: a. o. Strahl), der mit der Amplitude OF in der optischen Achse schwingt. Beim Durchgang durch die Flüssigkeit treten zwei Veränderungen ein:

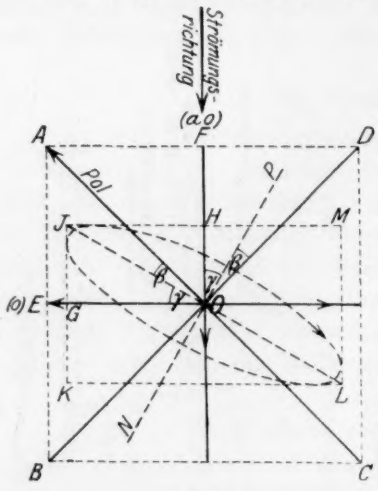


Fig. 2.

a) Infolge des (positiven) Strömungsdichroismus wird der a. o. Strahl stärker geschwächt als der ordentliche; die Amplituden der Strahlen müssen beim Austritt aus der Flüssigkeit OH und OG betragen.

b) Infolge der (positiven) Strömungsdoppelbrechung pflanzt sich der a. o. Strahl innerhalb der Flüssigkeit langsamer fort als der ordentliche. Die beiden Strahlen haben daher bei dem Austritt aus der Flüssigkeit einen Gangunterschied Δ.

Die Schwingungen des o. und a. o. Strahles setzen sich zu einer elliptischen Schwingung zusammen, die dem Rechteck $JKLM$ ein-

beschrieben ist. Es tritt also elliptisch polarisiertes Licht aus der Flüssigkeit aus, bei dem die Diagonale des Tangentenrechtecks $JKLM$, das der Schwingungsellipse umschrieben ist, um einen Winkel β gegen die ursprüngliche Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes verdreht ist. War also die Messvorrichtung ursprünglich auf dunkel eingestellt, indem ein Analysator eine Schwingungsrichtung BD senkrecht zu AC hatte, so wird beim Fliessen des Sols das Gesichtsfeld aufgehellt.

Die Messung beruht darauf, dass das Gesichtsfeld wieder auf Dunkelheit eingestellt wird. Es muss der Gangunterschied Δ durch einen Soleil-Babinetschen Kompensator rückgängig gemacht werden. Das Licht, das aus dem Kompensator austritt, ist nicht mehr elliptisch, sondern wieder geradlinig polarisiert, aber seine Schwingungsrichtung fällt in die Richtung der Diagonale JL des Rechtecks $JKLM$. Diese weicht um den Winkel $\beta = AOJ$ von der ursprünglichen Schwingungsrichtung ab. Man muss also den Analysator aus BD in die Lage NP senkrecht zu JL drehen, d. h. ebenfalls um den Winkel β, um völlige Dunkelheit zu erreichen.

Der Gangunterschied Δ ist ein Mass für die Doppelbrechung. Der Kompensator von Soleil-Babinet beruht bekanntlich darauf, dass man einen Quarzkeil mit einer Mikrometerschraube von sehr geringer Steigung auf einem zweiten, auf einer Quarzplatte liegenden Quarzkeil verschiebt und so eine doppelbrechende Schicht von gewünschter Phasendifferenz einschiebt. Die Bewegung der Schraube wird an einer Trommel abgelesen, die in 100 Teile geteilt ist; die Zahl der vollen Umdrehungen wird an einer besonderen Teilung festgestellt. Geeicht wurde mit grünem Quecksilberlicht ($\lambda = 546\,\mu\mu$). Es ergab sich, dass 29·92 Trommelumdrehungen dem Gangunterschied von einer ganzen Wellenlänge entsprachen. So viele Umdrehungen sind also notwendig, um den Kompensator aus der absoluten Nullstellung m_0 auf die nächste Nullstellung m_1 zu bringen. Hat man für einen beliebigen Gangunterschied Δ ein Einstellung m, so gilt also

$$\Delta = \frac{m - m_0}{m_1 - m_0}\lambda = \frac{m - m_0}{29{\cdot}92}\lambda. \qquad (1)$$

Statt der wahren Werte von Δ, sind in den nachfolgenden Tabellen die relativen Werte $\Delta' = (m - m_0)$ angegeben, da es nur auf relative Angaben ankommt. Der Absolutwert der Doppelbrechung, die Differenz der Brechungsindizes, ergibt sich aus der Gleichung

$$[\Delta] = \frac{\Delta}{d}, \qquad (1')$$

in der d die Schichtdicke ist.

Der Dichroismus ergibt sich aus dem Winkel β, er kann ja aus dem Verhältnis $\frac{OH}{OG}$ (Fig. 2), aus dem Amplituden- oder Schwächungsverhältnis, abgeleitet werden. Ist $a_{\parallel}$ die Amplitude des a. o. Strahles, der parallel zur Fliessrichtung schwingt, und $a_{\perp}$ die des o. Strahles, der senkrecht zur Fliessrichtung schwingt, so ist

$$\frac{OH}{OG} = \frac{a_{\parallel}}{a_{\perp}}.$$

Aus Fig. 2 geht hervor, dass

$$\frac{a_{\parallel}}{a_{\perp}} = \frac{OH}{OG} = \operatorname{tg} \gamma$$

und da

$$\gamma = 45^{\circ} - \beta,$$

so ist das Amplitudenverhältnis

$$\frac{a_{\parallel}}{a_{\perp}} = \frac{OH}{OG} = \operatorname{tg}(45^{\circ} - \beta). \tag{2}$$

Dieser Ausdruck erwies sich stets als ein echter Bruch. Es wird also der a. o. Strahl stets stärker absorbiert als der o. Strahl, das Vanadinpentoxydsol ist immer positiv dichroitisch. Je grösser der Dichroismus, um so kleiner ist das Amplitudenverhältnis. Das Anwachsen des Dichroismus äussert sich also in einer Abnahme des Amplitudenverhältnisses.

Es ist zweckmässiger, als Mass für den Dichroismus eine Grösse zu verwenden, die mit dem Alter des Sols anwächst. Der Dichroismus Γ soll durch die Beziehung

$$\Gamma = \lg \frac{a_{\perp}}{a_{\parallel}} \tag{3}$$

gekennzeichnet werden. Er ist also gleich dem Logarithmus des reziproken Wertes des Schwächungsverhältnisses. Der Logarithmus wurde gewählt, weil es ja bei dem Dichroismus auf eine Absorption des Lichtes ankommt. Wie die dekadische Absorptionskonstante dem Logarithmus des Quotienten aus den Intensitäten des durchgegangenen und des eintretenden Lichtes proportional ist, so muss man auch hier eine Grösse nehmen, die sich mit dem Logarithmus des Schwächungsverhältnisses ändert. Da die Intensität proportional dem Quadrate der Amplitude ist, so ist der Absolutwert des Dichroismus, die Differenz der dekadischen Absorptionskonstanten,

$$[\Gamma] = \frac{2\Gamma}{d}. \tag{3'}$$

Was die optische Versuchsanordnung im einzelnen betrifft, so diente zur Messung ein Universalspektrometer nach Viktor von Lang, Modell 3, mit Polarisatoren, wie es von der Firma Schmidt & Haensch geliefert wird. Dieses war von Professor Leiser mit einem Soleil-Babinetschen Kompensator und Halbschattenapparaten in besonderer Anordnung ausgerüstet worden. Das Spektrometer hat ein Spaltrohr und ein Fernrohr, die auf gerade Durchsicht gerichtet sind. Beleuchtet wird mit monochromatischem Licht, das mit einer Bogenlampenlinse und Monochromator hergestellt wird; die hellgrüne Linie des Quecksilberspektrums (546 $\mu\mu$) wurde angewandt. Das Licht tritt durch den Spalt A (siehe Fig. 3), durch die Objektivlinse L, die es parallel macht, und dann durch den Polarisator N, ein Glansches Prisma. Diese Teile trägt das Spaltrohr. Nun geht es durch das Strömungsrohr C und wird elliptisch polarisiert, wenn es das strömende Sol durchsetzt hat. Es tritt jetzt weiter in die Optik ein, die mit dem Fernrohr verbunden ist; in dieser werden in der oben geschilderten Weise die Veränderungen rückgängig gemacht, die das Licht in dem strömenden Sol erfahren hat. Wir haben hier den Soleil-Babinetschen Kompensator Z und den Analysator P, deren Benutzung schon oben beschrieben wurde. Um die Messung zu verfeinern, sind zwei Halbschattenvorrichtungen eingeschaltet, einmal ein Leiserscher Halbschattenapparat W, mit dem man sehr genau erkennen kann, ob das Licht streng geradlinig polarisert ist; er dient also zur Feinstellung des Kompensators. Bezüglich seines Baues sei auf die Darstellung Leisers[1]) verwiesen. Hier sei nur bemerkt, dass er aus zwei senkrecht zueinander

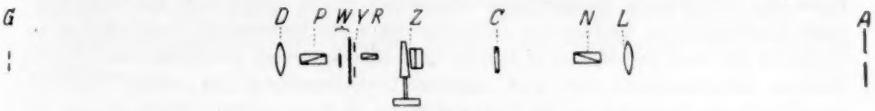


Fig. 3.

stehenden planparallelen Glasstreifen besteht, die man durch Druck doppelbrechend machen kann, und durch die die zwei Hälften des Gesichtsfeldes gleiche, aber entgegengesetzte Doppelbrechung erhalten. Zur Feinstellung des Analysators P dient ein Lippichsches Halbprisma R. Mit dem Leiser wird also erkannt, ob aus dem Kompensator linear polarisiertes Licht austritt, mit dem Analysator und dem Lippich zusammen wird die Schwingungsrichtung des linear polarisierten Lichtes bestimmt. Y ist eine verstellbare Blende. Sie dient dazu, um aus der Schicht strömender Flüssigkeit einen gleichmässigen Teil auszuschneiden. Im allgemeinen wird die Schicht beim Strömen gleichmässig doppelbrechend, aber unmittelbar am Rande ist die Doppelbrechung ungleichmässig. Die Blende wird so eingestellt, dass man nur den mittleren gleichmässigen Teil sieht. Das Fernrohr enthält noch ein Autokollimationsokular, von dem in der Fig. 3 nur die Blende G angedeutet ist. Das Okular wird benutzt, wenn das Strömungsrohr senkrecht zum Strahlengang gerichtet werden soll, und wenn Fernrohr und Spaltrohr auf gerade Durchsicht gestellt werden. In allen anderen Fällen, wenn es sich darum handelt, das ganze Gesichtsfeld zu beobachten und auf gleiche Helligkeit der Gesichtsfeldhälften einzustellen, diente die Objektivlinse D als Okular.

Bezüglich weiterer Einzelheiten der Versuchsanordnung und ihrer richtigen Einstellung wird auf die Dissertation von Stapelfeldt[2]) verwiesen.

[1]) Elektrische Doppelbrechung der Kohlenstoffverbindungen. Abhandl. d. deutschen Bunsen-Gesellsch. Nr. 4, S. 12—15 (1910).

[2]) Quantitative Untersuchungen über die Strömungsdoppelbrechung und den Strömungsdichroismus des Vanadinpentoxydsols. Dissertation, Berlin 1924.

Es seien noch die wichtigsten Fehlerquellen erörtert. Bei den Halbschattenapparaten ist die Empfindlichkeit der Einstellung im allgemeinen umso grösser, je stärker die Lichtquelle ist. Bei unseren Versuchen war aber der Beleuchtungsstärke dadurch eine Grenze gesetzt, dass der Soleil-Babinet nur unvollkommen verdunkelte. Diese mangelhafte Verdunkelung ist ein allgemeiner Übelstand aller Soleil-Babinetschen Kompensatoren. Man muss durch Veränderung der Spaltblende diejenige Beleuchtungsstärke ausprobieren, bei der die Einstellung am empfindlichsten ist. Eine zweite Fehlerquelle besteht darin, dass das Strömungsrohr nicht frei von Doppelbrechung war. Dies ist bei einem derart gekitteten Rohr nicht zu vermeiden. Die Doppelbrechung wird beeinflusst durch die Temperatur des Zimmers und die des durchströmenden Sols. Die Schwankungen waren nicht gross (sie überstiegen wohl kaum 0·05 Trommelteile), sind aber doch eine Fehlerquelle. Um sie zu beseitigen, liess man bei der Nullpunktsbestimmung durch das Strömungsrohr Wasser von derjenigen Temperatur mit derjenigen Geschwindigkeit fliessen, wie sie das Sol bei den Versuchen hatte. Ein weiterer Mangel des Strömungsrohres lag darin, dass die in ihm vorhandene Flüssigkeitsschicht nicht genau planparallel, sondern schwach keilförmig war; dies ergab eine Ablenkung des Lichtstrahles von fast 6 Minuten. Bei grossen Gangunterschieden machte sich diese Unvollkommenheit durch ungleiche Helligkeit der rechten und linken Seite des Gesichtsfeldes störend bemerkbar. Trotzdem liess sich auch dann die Einstellung genügend empfindlich machen. Schliesslich kann auch die Beschaffenheit der Sole Störungen bedingen. Bei sehr alten konzentrierten Solen, die bei höheren Temperaturen aufbewahrt waren, zeigte sich das Gesichtsfeld unter Umständen von dunklen und hellen Streifen in der Strömungsrichtung durchzogen. Es beruht dies wohl darauf, dass in solchen Solen ausgesprochene Schwärme von kolloiden Teilchen entstehen[1]), die auch eine dauernde Doppelbrechung hervorrufen. Trotz all dieser Fehlermöglichkeiten lag die Genauigkeit der Messung in der Grössenordnung von etwa 1%. Die Messung der Doppelbrechung war empfindlicher als die des Dichroismus.

II. Die Ergebnisse der Messungen.

Wie schon erwähnt, wird das Verhalten der Strömungsanisotropie dadurch wenig übersichtlich, dass sie von einer so grossen Zahl von Einflüssen abhängig ist. Es ist bekannt, dass sie sich beim Altern der Sole stark verändert. Ganz frische Sole sind oft überhaupt nicht doppelbrechend, sie werden es erst im Laufe der Zeit. Nun stellte sich heraus, dass Fremdstoffe die Geschwindigkeit des Alterns stark beeinflussen; denn je nach der Natur des Ammonvanadatpräparates, aus dem man das Sol bereitet, ist die Geschwindigkeit der Doppelbrechungszunahme mit der Zeit eine andere. Dies Verhalten erklärt, weshalb verschiedene Beobachter erst nach sehr verschieden langen Zeiten das Auftreten der Doppelbrechung feststellen konnten. Bei den ersten Versuchen von Diesselhorst und Freundlich[2]) machte sich die Doppelbrechung

[1]) Siehe Zocher, Zeitschr. f. physik. Chem. **98**, 310 (1921) und Szegvari, Physik. Zeitschr. **24**, 91 (1923); Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 295 (1924).

[2]) Loc. cit., S. 162.

schon nach Tagen gut bemerkbar, bei denen von Kruyt[1]) erst nach Monaten. In jedem Falle dauert es aber selbst bei den schnell alternden Solen Wochen, bis sich die Doppelbrechung einem einigermassen konstanten Endwert nähert. Man musste also bei den Alterungsversuchen die Sole wochenlang im Thermostaten aufbewahren, da der Einfluss der Temperatur auf die Alterungsgeschwindigkeit recht erheblich war. Er war auch merklich hinsichtlicht des Betrages der Doppelbrechung. Deshalb musste, wie schon bei der Versuchsanordnung beschrieben ist, möglichst auf konstante Temperatur der Sole während der Messung geachtet werden. Gering ist der Einfluss, den die Herstellungsart des Sols ausübt. Von Einfluss waren aber die Geschwindigkeit des Strömens, die Konzentration des Sols, der Gehalt an Elektrolyten und die Wellenlänge des beleuchtenden Lichtes. Alle diese Einflüsse wurden, zum Teil auch genauer, untersucht, bis auf den der Wellenlänge des Lichtes; es wurden alle Messungen mit der hellgrünen Linie ($\lambda = 546\ \mu\mu$) des Quecksilberspektrums angestellt. Da sich die meisten Eigenschaften des Sols während des Alterns erheblich verändern, so ist nicht zu vermeiden, dass man das Verhalten der Strömungsanisotropie bei verschiedenen Alterungszuständen besonders prüfen muss.

1. Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit.

Die Strömungsanisotropie wächst mit steigender Strömungsgeschwindigkeit. Die Art des Anwachsens hängt stark vom Alter des Sols ab. Bei jungen Solen und bei solchen, bei denen überhaupt das Altern langsam erfolgt, steigen Doppelbrechung und Dichroismus fast geradlinig mit der Strömungsgeschwindigkeit an; bei alten Solen krümmen sich die Kurven und nehmen mehr und mehr ein Gepräge an, als ob mit zunehmender Geschwindigkeit eine Sättigung erreicht würde. Fig. 4 lässt dies Verhalten deutlich erkennen. Die Messungen beziehen sich auf ein rasch alterndes Sol mit einem Gehalt von 0·22 %, das bei 20° aufbewahrt und gemessen wurde. Die Abszissen sind die Strömungsgeschwindigkeit v in ccm/sec, die Ordinaten einmal die Doppelbrechung Δ bzw. der Dichroismus Γ, und zwar beziehen sich die ausgezogenen Kurven auf die Doppelbrechung, die gestrichelten auf den Dichroismus. Die den Kurven angeschriebenen Zahlen geben das Alter des Sols in Tagen an.

Es liegt nahe, dies Verhalten folgendermassen zu erklären. Sobald das Sol soweit gealtert ist, dass bei einer gewissen Strömungsgeschwindigkeit praktisch die ganze Menge V_2O_5 an der Strömungsanisotropie

[1]) Kolloidzeitschr. **19**, 161 (1916).

beteiligt ist — von der kleinen Menge abgesehen, die bei einem alten Sol echt gelöst ist —, vermag eine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit keine weitere Änderung der Strömungsanisotropie hervorzurufen.

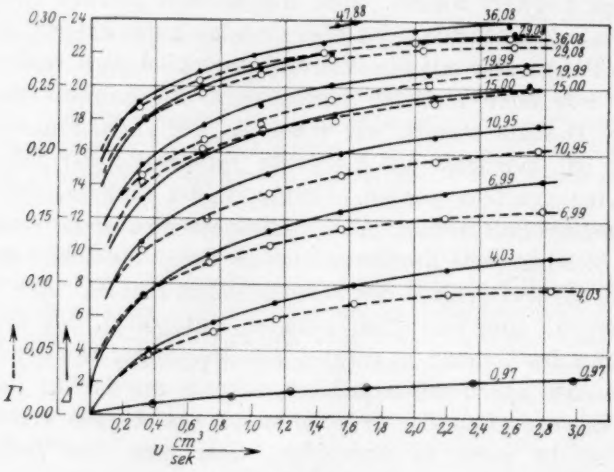


Fig. 4.

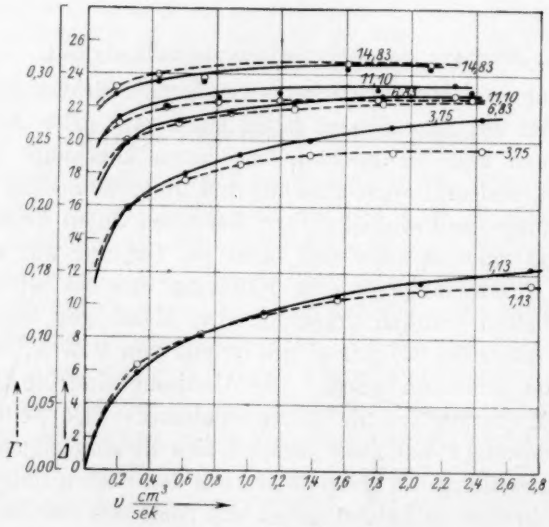


Fig. 5.

Bei einem jungen Sol wird ein grosser Teil der Mizellen noch gar nicht gerichtet, wohl weil die Teilchen noch zu klein sind. Mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit wird bei einem solchen Sol eine zunehmend

grössere Zahl von Teilchen gerichtet, und diese Zahl wächst nahezu proportional mit dem Geschwindigkeitsgefälle. Es ist nicht möglich, das Verhalten bei noch grösseren Geschwindigkeiten zu verfolgen, weil man dann in ein Gebiet gelangt, in dem die Strömung der Flüssigkeit turbulent wird. Bei zunehmendem Alter werden die Teilchen immer grösser, sie lassen sich immer leichter richten, und man erreicht bei grösseren Werten der Strömungsgeschwindigkeit grössere Werte der Doppelbrechung, bis sich schliesslich bei genügend gealterten Solen schon bei kleinen Geschwindigkeiten praktisch alle Teilchen richten lassen.

Diese Auffassung würde kaum irgendwelchen Schwierigkeiten begegnen, wenn sich die Teilchen aus so einfacher Ursache in die Richtung der Strömungslinien legten, wie ursprünglich angenommen wurde[1]). Es sollte ja dazu genügen, dass ein Teilchen mit seiner Längsrichtung in zwei Schichten von verschiedener Geschwindigkeit hineinragt. Schon der von Zocher[2]) zuerst ausgeführte Wirbelversuch, bei dem ein Sol in einem zylindrischen Gefäss in Drehung versetzt wurde, zeigte, dass dies nicht streng gilt. Das Achsenkreuz, das man beobachtet, hat nicht die Lage, die man auf Grund dieser Anschauung fordern müsste. Aus einer späteren Mitteilung von uns[3]) geht hervor, dass die Elastizität des V_2O_5-Sols anscheinend entscheidend für die Lagerung der Teilchen ist. Bei jungen Solen und kleinem Geschwindigkeitsgefälle liegen danach die Teilchen gar nicht in der Fliessrichtung, sondern ihre Längsachse bildet einen Winkel von 45° mit ihr. Erst bei alten Solen und grossem Geschwindigkeitsgefälle ist der Winkel nahezu 90°, und die Lage der Längsachse weicht nicht mehr stark von der Fliessrichtung ab. Man könnte glauben, dieser Umstand sei allein die Ursache, dass bei jungen Solen die Strömungsanisotropie kleiner ist als bei älteren; die verschiedene Lage der Teilchen würde die Versuche bei jungen und alten Solen nicht ohne weiteres vergleichbar sein lassen. Nun ist aber das Geschwindigkeitsgefälle im rechteckigen Strömungsrohr so gross, dass es fraglich erscheint, ob nicht doch schon bei jungen Solen die Längsachse der Teilchen nahezu in der Richtung der Strömungslinien liegt. Dann wäre der Fehler, den man mit der Annahme einer Übereinstimmung von Längsachse der Teilchen und Strömungsrichtung begeht, viel kleiner, und man könnte damit nicht den kleineren Wert der Strömungsanisotropie bei jungen Solen erklären.

[1]) Siehe Diesselhorst u. Freundlich, loc. cit., S. 162.
[2]) Loc. cit., S. 162.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 190 (1924).

Eng verknüpft mit der Elastizität der Sole ist die von Zocher[1] und Szegvari[2] gefundene Tatsache, dass in den V_2O_5-Solen, namentlich wenn sie gealtert sind, Schwärme gleichgerichteter Teilchen vorhanden sind. Es könnte sein, dass sich der Zusammenhalt, der sich bei alten Solen in der Schwarmbildung äussert, bereits bei jüngeren und verdünnteren Solen geltend macht; er würde sich darin zeigen, dass sich die Teilchen gegenseitig beeinflussen und beim Strömen einander parallel richten. Unmittelbar massgebend für die richtende Wirkung wäre also diese Kraft, die die Teilchen aufeinander ausüben; die Teilchengrösse wäre nur mittelbar massgebend, weil die Kraft wahrscheinlich mit wachsender Grösse zunimmt. Dies würde aber wohl zu keinen merklich anderen Ergebnissen führen, als bei dem Richten einzelner Teilchen, da auch in diesem Falle die Menge des V_2O_5, die sich an der Strömungsanisotropie beteiligt, wächst, wenn eben die Kraftwirkung, die die Teilchen aufeinander ausüben, grösser wird. Alles in allem scheint es demnach trotz dieser Bedenken nicht unstatthaft zu sein, wenn man annimmt, das Anwachsen der Doppelbrechung mit zunehmendem Alter und zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle beruhe darauf, dass sich zunehmend eine grössere Menge V_2O_5 an der Strömungsanisotropie beteiligt.

Aus Fig. 4 geht hervor, dass die Kurven für die Doppelbrechung und den Dichroismus weitgehend ähnlich verlaufen. Prüft man den Zusammenhang zwischen den beiden Grössen quantitativ, indem man das Verhältnis $\frac{\Gamma}{\Delta\Gamma}$ bildet, so zeigt sich, dass es fast durchweg mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit abnimmt. In der nachfolgenden Tabelle 1 findet sich ein Beispiel für dies Verhalten bei einem etwa eine Woche alten Sol.

Dies Verhalten ist wohl folgendermassen zu deuten: Die verschieden starke Schwächung der beiden senkrecht zueinander schwingenden Komponenten des Lichtes erklärt sich nicht nur durch eine verschieden starke Absorption, sondern auch durch eine verschieden starke Beugung. Diese Doppelbeugung macht sich besonders geltend bei den gröberen Teilchen, die schon bei kleinerer Strömungsgeschwindigkeit gerichtet werden. Da das parallel zur Längsrichtung der Teilchen, also auch zur Strömungsrichtung, schwingende Licht stärker abgebeugt wird, so wird die Grösse Γ durch die Doppelbeugung bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten merklich vergrössert. Bei grösseren Geschwindig-

[1] Loc. cit., S. 168.
[2] Loc. cit., S. 168.

Tabelle 1.

Änderung von Doppelbrechung und Dichroismus mit der Strömungsgeschwindigkeit bei einem 6·99 Tage alten V_2O_5-Sol.

v ccm/sec	Δ'	$\frac{a_\parallel}{a_\perp}$	Γ	$100\frac{\Gamma}{\Delta'}$
0·33	7·3	0·813	0·090	1·23
0·73	9·7	0·765	0·116	1·20
1·11	11·2	0·743	0·129	1·15
1·55	12·45	0·720	0·143	1·15
2·19	13·6	0·705	0·152	1·12
2·79	14·4	0·695	0·158	1·10

keiten wächst der durch die Doppelbeugung bedingte Anteil in der Grösse Γ nicht in entsprechendem Masse, so dass das Verhältnis $\frac{\Gamma}{\Delta'}$ mit steigender Strömungsgeschwindigkeit abnimmt. Verfolgt man die Änderungen der Grösse $\frac{\Gamma}{\Delta'}$ im Laufe der Zeit bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit, so nimmt sie zu einem Minimum ab und wächst dann wieder zu einem konstanten Höchstwert. Hieran ist wohl wiederum die Doppelbeugung der gröberen Teilchen schuld: Anfänglich macht sich vielleicht der peptisierende Einfluss noch geltend, der überhaupt zur Bildung der Sole führt und der gröbere Teilchen verschwinden lässt; in höherem Alter hat man natürlich das regelrechte Anwachsen der feineren Teilchen zu gröberen Nadeln.

Betrachtet man die Geschwindigkeitskurven für ein bestimmtes Sol, das bei einer gegebenen Temperatur altert, so hat man eine Schar von Kurven, die alle vom Nullpunkt ausgehen, sich niemals schneiden und durch diejenige Geschwindigkeitskurve begrenzt werden, die man erhält, wenn das Sol den Endwert der Strömungsanisotropie erreicht hat. Vergleicht man mit dieser Kurvenschar diejenige, die man erhält, wenn man dasselbe Sol bei einer anderen Temperatur altern lässt — vgl. Fig. 5 bei einer Temperatur von 40° —, so sieht man, dass auch diese Kurven der gleichen Kurvenschar angehören. Kleine Unterschiede sind wohl vorhanden, sie kommen aber erst in zweiter Linie in Betracht. Denkt man sich bei jedem Sol für jedes beliebige Alter die Geschwindigkeitskurve gezeichnet, so schneiden sich alle diese Kurven der verschiedenen Sole nicht, sondern sie decken sich. Erst bei den oberen Kurven, wo sich das optische Verhalten der Sole den Grenzwerten nähert, ist dies nicht mehr streng der Fall. Sieht man

hiervon ab, so lässt sich sagen: man kann den Alterungszustand eines Sols unabhängig von der Temperatur durch seine Geschwindigkeitskurve charakterisieren. Das Sol durchläuft beim Altern auch bei verschiedenen Temperaturen die gleichen Zustände. Auch Sole verschiedener Konzentration, ja solche aus ganz verschiedenen NH_4VO_3-Präparaten, die sehr verschieden rasch altern, zeigten ein ebensolches Verhalten. Immer liessen sich die Geschwindigkeitskurven in eine einzige Kurvenschar einordnen.

2. Einfluss des Alterns.

Das eben geschilderte Verhalten macht es statthaft, den Einfluss des Alterns auf die Strömungsanisotropie als einen einheitlichen Vorgang anzusehen, der bei verschiedenen Solen, verschiedenen Konzen-

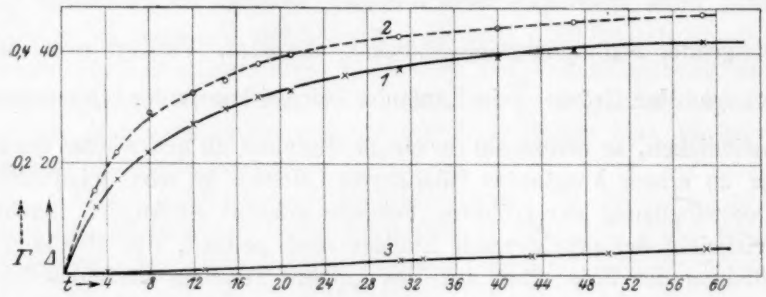


Fig. 6.

trationen, verschiedenen Temperaturen gleichartig ist. Wenn man den Verlauf des Alterns auf Grund der Änderung der Strömungsdoppelbrechung bzw. des Strömungsdichroismus verfolgt, so erweist es sich als schwierig, wie man den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit berücksichtigen soll. Es wäre sehr einfach, wenn man in jedem Alterungszustand eine Sättigung mit steigender Strömungsgeschwindigkeit erreichte, und die bei der Sättigung erreichten Werte vergleichen könnte. Dies ist aber nicht der Fall. Es ist ja bei jungen Solen eine Sättigung in keiner Weise zu verwirklichen. Somit bleibt nichts anderes übrig, als die Strömungsanisotropie für eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Alterungszuständen zu vergleichen. Fraglos ist dies bedenklich, da man so verschieden gelegene Punkte auf den Strömungskurven vergleicht, und man wird den auf diesen Wegen gewonnenen Ergebnissen gegenüber eine gewisse Vorsicht walten lassen müssen.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass man die Sole in Thermostaten altern liess. Die Alterungstemperatur war bei der Mehrzahl der Versuche 20°. Doppelbrechung und Dichroismus wurden auch bei 20° gemessen. Als vergleichende Strömungsgeschwindigkeit wurde in einigen Versuchen 1·6 ccm/sec genommen, in einer grösseren Zahl von Fällen 3·3 ccm/sec. Fig. 6 lässt erkennen, dass die Doppelbrechung Δ' und der Dichroismus Γ glatt und gleichförmig ansteigen, beide vom Werte 0 an. Offenbar streben beide Grössen einem Grenzwert zu, der aber nicht sehr sicher zu bestimmen war. Es liegt dies namentlich daran, dass bei hohen Werten der Strömungsanisotropie die Messung unsicher wird; das Gesichtsfeld erscheint beim Strömen leicht streifig. Die Versuche 1 und 2 der Fig. 6 beziehen sich auf rasch alternde Sole, die sich in einigen Wochen dem Grenzwert der Strömungsanisotropie nähern. Es stellt sich heraus, dass sich bei solchen Solen der Verlauf weitgehend durch eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung wiedergeben lässt. Für die Doppelbrechung gilt die Gleichung

$$\frac{d\Delta'}{dt} = k_\Delta (\Delta'_\infty - \Delta')^2, \tag{4}$$

integriert

$$k_\Delta = \frac{1}{t} \frac{\Delta'}{\Delta'_\infty (\Delta'_\infty - \Delta')}; \tag{4'}$$

für den Dichroismus

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_\Gamma (\Gamma_\infty - \Gamma)^2 \tag{5}$$

und

$$k_\Gamma = \frac{1}{t} \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty (\Gamma_\infty - \Gamma)}. \tag{5'}$$

Die Grenzwerte Δ'_∞ und Γ_∞ wurden graphisch angenähert extrapoliert und dann rechnerisch durch Probieren genauer bestimmt. Der Zeitpunkt der ersten Messung wurde als Anfangspunkt genommen; die Sole beanspruchen ja zur Herstellung etwa einen Tag, so dass sich der Augenblick der Herstellung nicht auf eine Stunde genau angeben lässt. Zur Berechnung der in Tabelle 2 angegebenen Konstanten diente z. B. für die Doppelbrechung eine Formel

$$k_\Delta = \frac{1}{t - t_1} \frac{\Delta' - \Delta'_1}{(\Delta'_\infty - \Delta'_1)(\Delta'_\infty - \Delta')},$$

in der sich die mit dem Index 1 bezeichneten Grössen auf die bei der ersten Messung gefundenen beziehen.

Tabelle 2 zeigt, dass die Gleichungen (4') und (5') weitgehend erfüllt sind.

Tabelle 2.

Alterung eines V_2O_5-Sols gemessen an der Änderung der Doppelbrechung und des Dichroismus.

Gehalt an V_2O_5 0·38%; Strömungsgeschwindigkeit 1·3 ccm/sec; t = 20°.

t (in Tagen)	Δ'	k_Δ	Γ	k_Γ
2·94	12·4	—	0·151	—
4·86	17·4	0·225	0·219	0·31
7·83	22·3	0·21	0·292	0·34
11·94	27·0	0·20	0·328	0·27
14·96	29·7	0·20	0·352	0·26
18·06	31·8	0·20	0·382	0·29
20·95	33·2	0·20	0·394	0·28
26·06	36·0	0·21	0·469(?)	(0·68)
30·92	37·0	0·20	0·432	0·30
40·02	39·3	0·20	0·444	0·27
47·00	40·56	0·21	0·456	0·28
58·83	41·99	0·21	0·4685	0·28
	$\Delta'_\infty = 49·0$	0·21	$\Gamma_\infty = 0·523$	0·29

Das gleiche gilt für alle rasch alternden Sole. Bei den langsam alternden Solen wurden auch in drei Monaten erst Werte der Doppelbrechung von etwa 4 erreicht (siehe Kurve 3 in Fig. 6). Hier ist von einer Annäherung an einen Grenzwert noch nichts zu merken, der Anstieg ist so gut wie geradlinig. Immerhin macht es der oben erwähnte Umstand, dass sich auch diese Sole bezüglich der Abhängigkeit der Anisotropie von der Strömungsgeschwindigkeit ebenso verhalten wie die rasch alternden Sole, wahrscheinlich, dass die Alterungskurven, lang genug verfolgt, denselben Verlauf zeigen würden, wie bei den rasch alternden Solen.

Wie schon bemerkt, sind Fremdstoffe die Ursache, dass die Geschwindigkeit des Alterns so verschieden ist. Zuerst glaubten wir, von einer Bemerkung Roscoes[1]) über den Einfluss der Phosphorsäure auf das Kristallisieren des Vanadinpentoxyds angeregt, eine Verunreinigung des Ammonvanadats durch Phosphate sei die Ursache dieses Verhaltens; die Anwesenheit der Phosphorsäure verlangsame die Geschwindigkeit des Alterns. Nach neueren Versuchen, über die später berichtet werden soll, scheint es aber nicht auf die Phosphorsäure anzukommen, sondern auf die Arsensäure, die in starkem Masse das Altern verlangsamt.

Die Art der Herstellung macht wenig aus. Die weitaus grösste Zahl der Sole wurde nach dem Verfahren von Biltz[2]) bereitet, in-

[1]) Lieb. Ann., Suppl. Bd. **6**, 85, 93 (1868).

[2]) Ber. **37**, 1098 (1904).

dem man NH_4VO_3 mit HCl verrieb und die ausgeschiedenen V_2O_5-Flocken peptisierte. In einem Falle wurde auch ein Sol nach A. Müller[1]) hergestellt: Aus NH_4VO_3 wurde durch vorsichtiges Erwärmen H_2O und NH_3 vertrieben, das zurückbleibende V_2O_5 geschmolzen und die Schmelze in destilliertes Wasser gegossen. Sie peptisierte sich dann zum Teil. Auch bei diesem Sol wuchs die Doppelbrechung gemäss Gleichung (4).

Man könnte überrascht sein, dass der zeitliche Verlauf des Alterns, an der Doppelbrechung und dem Dichroismus verfolgt, so viel einfacher ist als bei den Versuchen von Gessner[2]), der das Altern an Änderungen anderer Eigenschaften (Leitfähigkeit, Zähigkeit, Farbe u. a.) untersuchte. Es liegt dies wohl daran, dass es bei der Doppelbrechung und dem Dichroismus allein auf Eigenschaften der Kolloidteilchen ankommt, nicht auf solchen des echtgelösten Anteils des Vanadinpentoxyds, während Eigenschaften wie Leitfähigkeit, Zähigkeit, Farbe usw. sowohl vom Kolloid wie vom echtgelösten, bzw. fast allein vom echtgelösten Anteil abhängen, dessen Verhalten nach den Versuchen des eben genannten Forschers viel verwickelter ist. Es ist ja schon nach den Arbeiten von Wegelin[3]), Freundlich und Leonhardt[4]) und Ostermann[5]) bekannt, dass ein merklicher Teil des V_2O_5 in diesem Sole echt gelöst ist.

Der Einfluss der Temperatur auf das Altern wurde in der Weise untersucht, dass man ein Sol in drei Anteile teilte, von denen der eine bei 20°, der zweite bei 30°, der dritte bei 40° aufgehoben wurde. In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Altern bei 0°, 20° und 30° verfolgt. Die Messungen bei den von 20° abweichenden Temperaturen waren nicht so genau, wie die bei 20°. Es wurde ja die Messung der Anisotropie bei 20° vorgenommen, also bei einer anderen Temperatur, als bei der das Altern erfolgte. Somit wurden die alternden Sole immer wieder für einige Zeit einer andern Temperatur als der Alterungstemperatur ausgesetzt. Ferner geschah es gelegentlich bei der einen der erwähnten Messungsreihen, die sich ja über Monate erstreckten, dass die Temperaturen wegen Versagens des Thermoregulators für einige Zeit von den richtigen Werten abwichen. Da die Temperatur-

[1]) Kolloidzeitschr. **8**, 302 (1911).
[2]) Kolloidchem. Beihefte **19**, 283 (1924).
[3]) Kolloidzeitschr. **14**, 65 (1914).
[4]) Kolloidchem. Beihefte **7**, 172 (1915).
[5]) Dissertation Göttingen 1921; Jahrb. d. philos. Fakultät in Göttingen, Anorg. Chemie **54**, 265 (1921).

abhängigkeit stark ist, machen diese Störungen schon etwas aus. Dennoch war nicht zu verkennen, dass man den Verlauf des Alterns in allen Fällen durch Gleichung (4) und (5) wiedergeben konnte. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur lies sich durch die Arrheniussche Gleichung wiedergeben:

$$\ln k_J = -\frac{A_J}{T} + B_J \tag{6}$$

bzw.

$$\ln k_T = -\frac{A_T}{T} + B_T \tag{7}$$

wie die Tabellen 3 und 4 erkennen lassen.

Tabelle 3.

Temperaturabhängigkeit des Alterns auf Grund der Doppelbrechung gemessen.

$A_J = 12437$, $B_J = 37{\cdot}12$.

t in Grad	T	k_J (beob.)	k_J (ber.)
20	293	0·0049	0·0049
30	303	0·019	0·019
40	313	0·073	0·072

Tabelle 4.

Temperaturabhängigkeit des Alterns auf Grund des Dichroismus gemessen.

$A_T = 13300$, $B_T = 44{\cdot}19$.

t in Grad	T	k_T (beob.)	k_T (ber.)
20	293	0·32	0·30
30	303	1·2	1·3
40	313	5·7	5·4

Die Temperaturabhängigkeit ist stark. Man sieht dies an dem grossen Wert der Konstanten A von etwa 13000 gegenüber einem Wert von 6000, der bei den meisten chemischen Reaktionen beobachtet wird. Bildet man den Temperaturkoeffizienten für 10°, so ergibt es sich, aus den Werten der Doppelbrechung berechnet, zu 3·9, aus denen des Dichroismus zu über 4, während ja die meisten chemischen Reaktionen einen Temperaturkoeffizienten von etwa 2 haben.

Der Grenzwert, der beim Altern erreicht wird, hängt etwas von der Temperatur ab. Ein Sol, das bei Zimmertemperatur seinen Grenzwert erreicht hatte — $\Delta'_\infty = 13{\cdot}76$, $\Gamma_\infty = 0{\cdot}148$ — wurde nachträglich 20 Tage lang bei 30° aufbewahrt. Man fand nun die Grenzwerte 13·42 und 0·145. In einem anderen Falle waren die ursprünglichen Werte 3·11 und 0·030; nach 20tägiger Aufbewahrung bei 40° wurden 2·66 und 0·025 gemessen.

3. Der Einfluss der Konzentration auf die Strömungsanisotropie und auf das Altern.

Der Einfluss der Konzentration der Sole auf die Strömungsanisotropie ist nicht ganz einfach. Wenn man ein Sol, das seinen Grenzwert erreicht hat, verdünnt, so beobachtet man zunächst einen Wert der Doppelbrechung, der der Konzentration proportional entsprechend kleiner ist. Ein Sol, das den Grenzwert $\Delta'_\infty = 16{\cdot}8$ erreicht hatte, zeigte, aufs 20fache verdünnt, eine von 0·84. Dies sollte man erwarten, wenn, wie angenommen wurde, beim Grenzwert praktisch alles V_2O_5 an der Doppelbrechung beteiligt ist. Es stellt sich aber heraus, dass der nach dem Verdünnen erreichte Zustand zunächst keinem Gleichgewicht entspricht. Doppelbrechung und Dichroismus nehmen im Laufe der Zeit ab, zunächst rasch, dann langsamer und streben erst nach einer längeren Reihe von Tagen einem neuen Endzustand zu (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5.

Einfluss des Verdünnens auf Doppelbrechung und Dichroismus. Gehalt an V_2O_5 vor dem Verdünnen 0·48%, nach dem Verdünnen 0·096%; Alter des Sols: 1 Jahr; Strömungsgeschwindigkeit 1·4 ccm/sec; $t = 20°$.

t (in Stunden nach dem Verdünnen)	Δ'	Γ
0·13	11·01	0·182
0·53	10·41	0·174
1·21	9·91	0·166
3·08	9·38	0·156
4·38	9·07	0·154
7·21	8·81	0·150
24·57	8·30	0·125
46·20	8·10	0·120
56·67	7·94	0·121
98·33	7·88	0·119
172	7·67	0·116
217	7·53	0·114
311	7·44	0·113
508	7·40	0·114
625	7·32	0·111

Die Erscheinung beruht wohl darauf, dass, wie die Untersuchungen von Zocher und Szegvari gezeigt haben, in einem V_2O_5-Sol neben länglichen Nädelchen auch Schwärme sehr kleiner Nadeln vorhanden sind, und dass beim Verdünnen zunächst diese Schwärme verschwinden. Dann lehren die Messungen Gessners[1]), dass beim Verdünnen tatsächlich V_2O_5 in Lösung geht; er fand in einem frisch verdünnten älteren Sol nur eine kleine Menge echt gelöstes V_2O_5, nach zweimonatlichem Stehen eine erheblich grössere Menge. Es nimmt also einmal unmittelbar die Menge kolloidgelöstes V_2O_5 ab, die allein die Doppelbrechung bedingt, und dann wird man aus der Tatsache der Schwarmauflösung noch folgern, dass der in ihr sich äussernde Zusammenhalt der Teilchen gelockert ist und damit die der Doppelbrechung günstige, richtende Kraft der Teilchen aufeinander geringer wird. Es gelang bisher nicht den zeitlichen Verlauf der Abnahme der Anisotropie durch eine einfache Gleichung wiederzugeben.

Jedenfalls ist unter diesen Umständen nicht recht eindeutig, wie man Sole verschiedener Konzentration vergleichen soll, da man sie offenbar nicht einfach durch Verdünnen gealterter Sole bereiten kann. Vergleicht man Sole, die man aus einem Präparat hergestellt hat oder aus möglichst gleichartigen Präparaten, also Sole, die etwa mit der gleichen Geschwindigkeit altern, so gewinnt man den Eindruck, als ob der Grenzwert der Doppelbrechung proportional dem Gehalt anwächst (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6.

Abhängigkeit des Δ'_∞ von dem Gehalt des Sols.
Strömungsgeschwindigkeit 3·33 ccm/sec.; Zimmertemperatur bzw. 20°.

Gehalt an V_2O_5 in %	Δ'_∞
0·065	3·5
0·090	6·5
0·12	8·5
0·15	14·5
0·20	17
0·48	52

Freilich geht die Grade, die das Anwachsen der Doppelbrechung mit dem Gehalt wiedergibt, nicht genau durch den Nullpunkt, sondern schneidet die Konzentrationsachse bei einem kleinen V_2O_5-Gehalt. Es

[1]) Loc. cit. S. 177.

liegt dies wohl daran, dass V_2O_5 auch eine merkliche echte Löslichkeit hat, die sich bei kleinen Gehalten geltend macht. Ein ganz ähnliches Verhalten findet Gessner[1]) bei der Abhängigkeit der Lichtabsorption des Sols vom Gehalt an V_2O_5.

Wegen des verwickelten Verhaltens des Sols beim Verdünnen ist es auch schwierig, den Einfluss der Konzentration des Sols an V_2O_5 auf die Alterungsgeschwindigkeit festzustellen. Sole, die man durch Verdünnen eines Ausgangssols bereitet hat, lassen sich, wie eben auseinandergesetzt wurde, nicht verwenden. Vergleicht man wieder Sole aus dem gleichen Präparat, so führen die bisherigen Messungen zum Ergebnis, dass die Alterungsgeschwindigkeit mit steigendem Gehalt abnimmt. Wenigstens war dies bei Versuchsreihen der Fall, bei denen man die Doppelbrechung verfolgte. Man muss aber berücksichtigen, dass sich zwei verschiedene Präparate eines Sols auch durch andere Umstände unterscheiden können, etwa durch den Elektrolytgehalt, und es lehrten schon einige Vorversuche, dass eine Änderung des Elektrolytgehaltes die Alterungsgeschwindigkeit beeinflusst. Wenn man ein Sol, das seinen Endzustand erreicht hatte, mit *HCl*-Lösung verdünnte, die natürlich zu einer völligen Koagulation längst nicht ausreichte, so folgte auf die erste regelrechte Abnahme der Anisotropie nicht eine weitere, wie sie Tabelle 5 wiedergibt, sondern es setzte bald eine neue Zunahme ein, und der schliesslich erreichte Grenzwert lag höher als der ursprünglich erreichte. Weitere Messungen sollen diesen Einfluss der Elektrolyte aufklären.

4. Einfluss der Temperatur auf die Strömungsanisotropie.

Der Einfluss der Temperatur auf die Strömungsanisotropie ist merklich, und zwar nehmen Doppelbrechung und Dichroismus mit steigender Temperatur ab. Der Verlauf ist meist nahezu geradlinig. Er lässt sich also durch eine Gleichung

$$\Delta' = -m_\Delta t + n_\Delta, \tag{8}$$

$$\Gamma = -m_\Gamma t + n_\Gamma \tag{9}$$

genügend genau wiedergeben. Hier ist t die Temperatur, die m und n sind Konstanten. Auch hier macht sich ein Einfluss des Alterns und der Konzentration geltend, die m und n sind also Funktionen dieser beiden Einflüsse. Bei gleicher Konzentration und gleichem Alter aber haben nach den bisherigen Versuchen die m und n die gleichen Werte; es werden demgemäss beim Altern, wie schon bei der Abhängigkeit

[1]) Loc. cit. S. 177.

der Strömungsgeschwindigkeit erörtert wurde, bei allen Solen die gleichen Zustände durchlaufen. Zunehmendes Alter wirkt in dem Sinne, dass m kleiner wird. Es ist also der Einfluss der Temperatur beim frischen Sol stärker als beim gealterten. Die nachfolgenden Tabellen 7 und 8 sind Belege für dies Verhalten, und zwar mag es genügen, das der Doppelbrechung allein anzuführen. In Tabelle 7 wird Gleichung (8) geprüft, in Tabelle 8 wird der Vergleich zwischen verschiedenen Solen gezogen. In der ersten Spalte enthält die Tabelle 8 die Kennzeichnung der Sole und ihren Gehalt. Statt der Konstanten m und n werden einfach die proportionalen Abnahmen der Anisotropie mit steigender Temperatur verglichen.

Tabelle 7.

Abhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung von der Temperatur.

Gehalt des Sols an V_2O_5 0·15%; Alter 6·33 Monate.

t in Grad	$m_\Delta = 0{\cdot}05147$ Δ' (beob.)	$n_\Delta = 13{\cdot}4$ Δ' (ber.)
13	12·7	12·73
15	12·65	12·63
19	12·4	12·4
25·5	12·1	12·11
29·5	11·9	11·88

Tabelle 8.

Einfluss des Alterns auf die Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung.

Art und Gehalt des Sols	Alter des Sols	$\Delta'_{15°}$	$\Delta'_{30°}$	$\Delta'_{15°} - \Delta'_{30°}$	Prozentuale Abnahme der Doppelbrechung bei der Temperaturerhöhung von 15 auf 30°
Langsam alterndes Sol 0·42%	7·3 Tage	0·6	0·22	0·38	63%
„ „ „ 0·36%	2 Monate	7·4	5·3	2·1	28%
Rasch alterndes Sol 0·15%	6·3 „	12·62	11·88	0·74	6%
„ „ „ 0·09%	12 „	6·04	5·83	0·21	3·5%

Weshalb die Temperatur bei alten Solen so wenig Einfluss hat, soll an einer späteren Stelle (siehe S. 187) kurz erörtert werden.

III. Erörterung der Ergebnisse.

Eine Reihe theoretischer Schlüsse sind im Vorangehenden gleich an die Versuchsergebnisse selbst angeknüpft worden. Vielleicht bedürfen folgende Fragen noch einer Erörterung. Es lässt sich fragen: Kommt es beim Altern darauf an, dass sich infolge einer Kristallisation in der Lösung grössere Kriställchen bilden, oder mehr darauf, dass kleinere Teilchen infolge einer Koagulation zusammentreten, oder muss man schliesslich beide Möglichkeiten berücksichtigen? Gessner[1]), auf dessen Untersuchungen mehrfach Bezug genommen wurde, kommt zum Ergebnis, dass man es mit einem Kristallisationsvorgang ziemlich verwickelter Art zu tun habe. Zunächst entstehen nur unbeständige kleine V_2O_5-Teilchen. Diese verwandeln sich an ihrer Oberfläche in hochkondensierte Vanadinsäuren; allmählich erfahren auch die Teilchen in ihrem Inneren eine solche Umwandlung; kleine Teilchen von V_2O_5 lösen sich auf und schlagen sich als schwerlösliche Vanadinsäure auf grösseren Teilchen nieder, die sich dabei mehr und mehr zu längeren Stäbchen ausbilden. Es ist weiter anzunehmen, dass ausser Vanadinsäuren auch andere Fremdstoffe an den Teilchen adsorbiert sind, und zwar stärker an den Seiten der Nädelchen als an den Spitzen. So lässt sich das ausgesprochene Wachsen in Nadelform erklären: die Kristallisationsgeschwindigkeit an den Spitzen wäre grösser als an den Seiten, wo sie durch die Fremdstoffe verringert ist[2]). Man würde somit auch verstehen, dass das Verhältnis von Länge zu Quermassen im Laufe der Zeit immer mehr zunimmt. Nach Szegvari und Wigner[3]) ist dies eine Voraussetzung für das von Errera[4]) beobachtete Anwachsen der Dielektrizitätskonstante der V_2O_5-Sole mit dem Alter. Diese Beobachter sind der Meinung, dass ein Wachsen, bei dem das Verhältnis der Länge zu den Quermassen stark zunimmt, nicht statthaben kann, wenn die verschiedenen Kristallflächen ihre charakteristische Kristallisationsgeschwindigkeit haben, und sie neigen deshalb der Auffassung zu, es käme bei der Vergröberung der V_2O_5-Teilchen auf eine gerichtete Koagulation an. Dem gegenüber betont Gessner, dass wenn man, wie eben ausgeführt, eine

[1]) Unsere Versuche waren im Herbst 1923 abgeschlossen, so dass wir die Ergebnisse der Gessnerschen Arbeit bei den Messungen nicht berücksichtigen konnten.

[2]) Man erinnere sich, wie auch in anderen Fällen adsorbierte Fremdstoffe eine nadelförmige Ausbildung von Kristallen begünstigen [siehe z. B. Reinders, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 677 (1911)].

[3]) Kolloidzeitschr. **33**, 218 (1923).

[4]) Kolloidzeitschr. **31**, 59 (1922); **32**, 157, 240, 373 (1923).

Adsorption an den Seitenflächen berücksichtigt, ein derartiges Wachsen auch als blosse Kristallisation angesehen werden kann.

Es sind wesentlich drei Gründe, die Gessner für seine Auffassung anführt: 1. Die Stäbchen in gealterten Solen erscheinen überaus gleichmässig, wie gewachsene Kriställchen. 2. Es stellt sich ein bestimmtes Gleichgewicht ein zwischen der Konzentration des echt gelösten V_2O_5 und der Art der beim Altern entstehenden Teilchen. 3. Die Konzentration des echt gelösten V_2O_5 nimmt mit dem Alter ab, was dafür spricht, dass sich kleinere Teilchen auflösen und an grösseren Teilchen mit kleinerer Löslichkeit niederschlagen.

Die Erfahrungen unserer Arbeit stimmen in einigen Hinsichten gut mit der Auffassung Gessners überein. Namentlich der Einfluss der Arsensäure lässt sich schwer anders erklären als durch einen Einfluss auf einen Kristallisationsvorgang, etwa derart, dass sie, an den Seiten der Nädelchen adsorbiert, die Vanadinsäuren verdrängt und so ein Wachsen der Teilchen hemmt. Ein Einfluss der Arsensäure auf die Koagulation ist von vornherein unwahrscheinlich und konnte bisher auch nicht nachgewiesen werden.

Ob man aus dem Umstand, dass der zeitliche Verlauf des Alterns nach unseren Versuchen durch eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung wiedergegeben werden kann, weitere Schlüsse ziehen darf, erscheint fraglich. Man könnte vielleicht zunächst an eine Koagulation denken, weil nach der Koagulationstheorie von Smoluchowski[1]) die Abnahme der Gesamtzahl der Teilchen bei einer Koagulation nach einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung verläuft. Aber man müsste in unserem Falle die Betrachtung wesentlich anders durchführen als in der Theorie von Smoluchowski: Die Doppelbrechung strebt bei uns einem bestimmten Endzustand zu, d. h. die Koagulation würde bei Teilchen einer gewissen Grösse aufhören, und die zeitliche Änderung der Doppelbrechung hängt davon ab, wie weit die Doppelbrechung von ihrem Endwert entfernt ist. Es ist nicht ohne weiteres klar, weshalb man unter diesen Bedingungen zu einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung gelangt.

Eigentümlich ist der Umstand, dass der Temperaturkoeffizient des Alterns so gross ist und einen Wert von etwa 4 hat. Ein derartiger Temperaturkoeffizient ist mehrfach bei Vergröberungserscheinungen kolloider Teilchen beobachtet worden. So haben Freundlich und Schucht[2]) aus dem Adsorptionsrückgang die Vergröberung von *HgS*-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 129 (1918).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 660 (1913).

Flocken verfolgt, Freundlich und Hase[1]) in der gleichen Weise die Vergröberung von Schwefelflocken. Beim *HgS* ergaben sich die Werte von A und B aus der Arrheniusschen Gleichung zu $A = 13925$, $B = 33{\cdot}09$; beim Schwefel zu 14950 und 43·34, Werte, wie sie den in den Tabellen 3 und 4 gefundenen von 12537 und 37·12 bzw. 13300 und 44·19 naheliegen. Der Temperaturkoeffizient von 10° war beim *HgS* 3·6, beim Schwefel 5·1 (zwischen 25 und 35°). Hier beim Altern des V_2O_5-Sols etwa 4. Man wäre geneigt, aus einer solchen Ähnlichkeit zu schliessen, dass es sich um Vorgänge gleicher Art handelt. Bisher hatte man die Vergröberung der *HgS*- bzw. *S*-Teilchen als eine Art Koagulation angesehen; sollte, was jetzt wahrscheinlich ist, die Alterung des V_2O_5-Sols auf einer Kristallisation beruhen, so ergibt sich die Frage, ob man nicht auch diese anderen Vergröberungserscheinungen als Kristallisationen ansehen soll. Dass Marc[2]) bei den von ihm untersuchten Kristallisationsgeschwindigkeitsvorgängen kleinere Temperaturkoeffizienten von etwa 1·5 gefunden hat, ist am Ende kein schwerwiegender Einwand; kennt man doch bei rein chemischen Reaktionen Beispiele mit grossem Temperaturkoeffizienten von etwa 4 bis 5[3]). Alles in allem sprechen die Ergebnisse wohl dafür, dass es bei dem Altern des V_2O_5-Sols mehr auf eine Kristallisation ankommt als auf eine Koagulation. Ob man letztere ganz ausschliessen darf, mag noch immer dahingestellt bleiben.

Die in dieser Untersuchung angeführten Messungen geben die Möglichkeit, zu prüfen, ob die Doppelbrechung des Sols wesentlich daher rührt, dass die an sich doppelbrechenden V_2O_5-Teilchen gerichtet werden, oder ob man es zu einem erheblichen Anteil mit einer Stäbchendoppelbrechung von an sich nicht anisotropen Teilchen zu tun hat. Schon frühere Erfahrungen haben es sehr wahrscheinlich gemacht, dass es mehr auf eine Eigendoppelbrechung als auf eine Stäbchendoppelbrechung ankommt. So hat das Benzopurpurinsol, das dem V_2O_5-Sol so überaus ähnlich ist, eine negative Doppelbrechung[4]). Eine solche Doppelbrechung kann nur eine Eigendoppelbrechung sein, da ja eine Stäbchendoppelbrechung stets positiv sein muss.

Was nun die betreffende Prüfung anbetrifft, so wurde angenommen, dass bei dem schliesslich erreichten Grenzwert der Doppelbrechung alles im Sol enthaltene V_2O_5 an der Doppelbrechung beteiligt ist. Be-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 417 (1915).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 385 (1908); **67**, 470 (1909).
[3]) Siehe v. Halban, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 129 (1909).
[4]) Zocher, loc. cit., S. 319.

nutzt man z. B. die in der Tabelle 2 enthaltenen Angaben, so findet man folgendes: Im Volumen des Strömungsrohres ($8{\cdot}25 \cdot 0{\cdot}824 \cdot 0{\cdot}063$ cm $= 0{\cdot}4283$ ccm) sind 0·001628 g V_2O_5 enthalten. Da seine Dichte 4·5 [1]) beträgt, so ist die Dicke der in der Fläche des Rohres vorhandenen V_2O_5-Schicht 0·53 μ. Diese Schicht hat eine Doppelbrechung von 49 Trommelumdrehungen; eine Schicht von 1 μ Dicke hätte eine solche von 93 Trommelumdrehungen oder 3·1 λ, da ja 29·92 Trommelumdrehungen 1 λ entsprechen. Um die Doppelbrechung von reinem V_2O_5 zu bestimmen, wurde eine dünne Lamelle des geschmolzenen Stoffes unter dem Polarisationsmikroskop untersucht [2]). Einer mittleren Wellenlänge entsprach eine Verzögerung von etwa 2 λ, was aus der Farbe des Blättchens geschlossen wurde. Um seine Dicke wenigstens angenähert festzustellen, war es an einer Nadel befestigt und wurde so gedreht, dass man seine Dicke im Mikroskop erkennen konnte. Sie war zu gering, um genau gemessen zu werden, betrug aber höchstens 1 bis 1·5 μ. Es ergibt sich so eine Doppelbrechung von 2 bis 3 λ für 1 μ Dicke. Dieser Wert stimmt gut mit dem von 3·1 λ überein, der oben gefunden wurde. Jedenfalls bestätigt dies die Auffassung, dass die Doppelbrechung des V_2O_5-Sols so gut wie ausschliesslich von der Eigendoppelbrechung der Teilchen herrührt.

Um den Absolutwert der Doppelbrechung der V_2O_5-Teilchen zu erhalten, muss man den oben in Wellenlängen berechneten Wert von 3·1 mit der Wellenlänge $\lambda = 0{\cdot}546$ μ multiplizieren; er ergibt sich so zu 1·7. Dies ist ein sehr grosser Wert, wenn man bedenkt, dass die Doppelbrechung des Kalkspats für ein $\lambda = 533$ $\mu\mu$ 0·174 beträgt. Die Zahl bedeutet, dass der Brechungsindex des a. o. Strahles um 1·7 grösser ist als der des o. Strahles. Da der Brechungsindex des o. Strahles kaum unter 1·5 liegen wird, so ist der des a. o. Strahles über 3. Man erinnere sich, dass der Diamant einen Brechungsindex von 2·4 hat. Werte von 3 findet man bei stark gefärbten Stoffen wie Jod und Selen.

Der Absolutwert der Doppelbrechung für das in Tabelle 2 benutzte Sol ergibt sich zu

$$\frac{1{\cdot}7 \cdot 0{\cdot}53}{63} = 0{\cdot}014;$$

---

[1]) Siehe Gessner, Kolloidchem. Beihefte **19**, 241 (1924).

[2]) Dieser Vergleich ist nur bedingt statthaft, da ja der in den Solen enthaltene Stoff wahrscheinlich nicht V_2O_5, sondern eine hochmolekulare Vanadinsäure ist (siehe S. 183). Immerhin wird man eine grosse Ähnlichkeit beider bezüglich der Doppelbrechung erwarten dürfen.

er ist grösser als der des Quarzes (etwa 0·01). Diese ausserordenlich starke Doppelbrechung macht die auffallenden und schönen Farbenerscheinungen beim Strömen des V_2O_5-Sols verständlich.

Aus dem Umstand, dass es allein auf eine Eigendoppelbrechung ankommt, und dass im Grenzfall praktisch alles V_2O_5 an der Doppelbrechung beteiligt ist, folgt weiter, dass die Doppelbrechung beim Grenzwert des Alterns und der Strömungsgeschwindigkeit der Konzentration des im Sol enthaltenen V_2O_5 proportional sein muss. Dies ist in der Tat ja weitgehend zutreffend (siehe Tabelle 6). Auch der Temperatureinfluss sollte sehr klein werden, was gleichfalls beobachtet wird (siehe Tabelle 8). Dass er bei jüngeren Solen so viel grösser ist, wird man wahrscheinlich mit jener Veränderung der elastischen Eigenschaften der Sole in Zusammenhang bringen müssen, die, wie in der nachfolgenden Abhandlung erörtert wird, für das Verhalten der doppelbrechenden Bestandteile des Sols so überaus wichtig sind.

Zusammenfassung.

1. Es wurden Doppelbrechung und Dichroismus, die beim Strömen des V_2O_5-Sols auftreten — zusammengefasst werden Strömungsdoppelbrechung und Strömungsdichroismus Strömungsanisotropie genannt — quantitativ untersucht und ihre Abhängigkeit vom Alter und der Konzentration des Sols, von der Strömungsgeschwindigkeit und der Temperatur bestimmt. Das Sol floss durch ein Rohr mit rechteckigem Querschnitt, und es diente ein Polarisationsspektrometer mit Halbschattenapparaten zur Messung. Als monochromatisches Licht wurde das grüne Licht der Quecksilberlampe mit der Wellenlänge 546 $\mu\mu$ verwendet.

2. Die Strömungsanisotropie hängt stark vom Alter des Soles ab. Beim frisch bereiteten Sol ist sie Null, sie wächst stetig im Laufe der Zeit und erreicht schliesslich ein Maximum. Die Geschwindigkeit der Alterung lässt sich an der Zunahme der Doppelbrechung Δ und an der des Dichroismus Γ verfolgen. Sie vollzieht sich, wenn man bei einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit und konstanter Temperatur arbeitet, nach einer Reaktion zweiter Ordnung

$$\frac{d\Delta}{dt} = k_\Delta(\Delta_\infty - \Delta)^2; \qquad k_\Delta = \frac{1}{t}\,\frac{\Delta}{\Delta_\infty(\Delta_\infty - \Delta)}.$$

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_\Gamma(\Gamma_\infty - \Gamma)^2; \qquad k_\Gamma = \frac{1}{t}\,\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty(\Gamma_\infty - \Gamma)}.$$

3. Die Grösse der Alterungsgeschwindigkeit, die Konstanten k_Δ und k_Γ, hängt stark von Verunreinigungen ab, die im Sol von vornherein

vorhanden sind und aus dem zur Herstellung dienenden Präparat, dem NH_4VO_3, stammen. Besonders wirksam ist nach den bisherigen Versuchen Arsensäure, die schon in kleiner Konzentration die Geschwindigkeit des Alterns stark herabsetzt. Es wurde bisher nur das Verhalten von rasch alternden Solen, bei denen sich die Grenzwerte Δ_∞ und Γ_∞ nach der Zeit von einigen Wochen angenähert bestimmen lassen, näher untersucht.

4. Der Einfluss der Temperatur auf das Altern ist gross. Er lässt sich durch die Gleichung von Arrhenius

$$\ln k_\Delta = -\frac{A_\Delta}{T} + B_\Delta,$$

$$\ln k_\Gamma = -\frac{A_\Gamma}{T} + B_\Gamma$$

wiedergeben. Die Konstanten A_Δ und A_Γ haben Werte von über 10000, der Temperaturkoeffizient für 10° — zwischen 20 und 30, bzw. 30 und 40° — beträgt etwa 4.

5. Verdünnt man ein Sol, das den Grenzwert erreicht hat, so nimmt die Strömungsanisotropie zunächst einfach proportional der Verdünnung ab. Es folgt dann eine länger dauernde, zeitliche Abnahme, bis ein neuer Grenzwert erreicht ist. Es beruht dies Verhalten wohl darauf, dass ein Teil der Kolloidteilchen, die die Doppelbrechung verursachen, aufgelöst wird. Das Vanadinpentoxyd ist ja in dem Sol zum Teil auch echt gelöst. Diese Erscheinung macht es schwer möglich, den Einfluss der Konzentration auf die Strömungsanisotropie und auf das Altern zu verfolgen. Vergleicht man einfach Sole verschiedener Konzentration, die aus den gleichen Ausgangspräparaten hergestellt sind, so sprechen die bisherigen Messungen dafür, dass die Grenzwerte der Strömungsanisotropie praktisch dem Gehalt an Vanadinpentoxyd proportional anwachsen.

6. Die Strömungsanisotropie wächst mit der Strömungsgeschwindigkeit. Bei jungen Solen beobachtete man bis zu den höchsten Geschwindigkeiten, bis zu denen man ohne Turbulenz der Flüssigkeit gehen kann, ein gradliniges Anwachsen der Strömungsanisotropie. Bei alten Solen wird aber schon vorher ein Sättigungszustand erreicht. Man erhält bei ein und demselben Sol in verschiedenem Alter eine Kurvenschar. Die gleiche Kurvenschar, wenn auch jede Kurve in einem anderen Zeitpunkt, wird erhalten, wenn man das Altern bei einer anderen Temperatur, bei einer anderen Konzentration, bei einem anderen Ausgangspräparat des zur Herstellung dienenden NH_4VO_3,

ja selbst bei einer anderen Herstellungsart des Sols verfolgt. Hieraus kann man schliessen, dass, unabhängig von allen diesen Einflüssen, bei allen Solen die gleichen Zustände beim Altern durchlaufen werden.

7. Mit steigender Temperatur sinkt die Strömungsanisotropie. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist praktisch linear, es gelten also demgemäss die Gleichungen

$$\Delta = -m_\Delta t + n_\Delta,$$
$$\Gamma = -m_\Gamma t + n_\Gamma.$$

Hier sind m_Δ und m_Γ, n_Δ und n_Γ konstant. Der Einfluss des Alterns macht sich in dem Sinne geltend, dass die Temperaturabhängigkeit bei jungen Solen grösser ist als bei alten.

8. Vergleicht man die Doppelbrechung des im Sol enthaltenen V_2O_5, wie sie sich aus dem Grenzwert berechnet, mit der Doppelbrechung einer dünnen Lamelle von V_2O_5, so ergibt sich, dass die Doppelbrechung des Sols innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt mit der Eigendoppelbrechung des in ihm enthaltenen V_2O_5. Hieraus folgt notwendig die unter 5. erwähnte Proportionalität zwischen der Doppelbrechung beim Grenzwert und der Konzentration des Sols. Der Absolutwert der Doppelbrechung ist hoch; er beträgt 1·7.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie.

Quantitative Untersuchungen am Vanadinpentoxydsol.

II. Das Wirbelkreuz.

Von

H. Freundlich, F. Stapelfeldt und H. Zocher.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 24.)

Während in der vorangehenden Abhandlung[1]) die Grösse der Strömungsanisotropie näher untersucht wurde, soll in der nachfolgenden Arbeit eine Eigenschaft betrachtet werden, die mit der Richtung der Anisotropie gegenüber dem Strömungsgefälle zusammenhängt. Zocher[2]) hat das Verhalten des sog. Wirbelkreuzes beschrieben, das auftritt, wenn man ein Sol mit nichtkugeligen Teilchen in einem zylindrischen Gefäss in Drehung versetzt und die sich drehende Flüssigkeit zwischen gekreuzten Nikols betrachtet. Man sieht dann ein dunkles Kreuz, unter Umständen auch mehrere konzentrische dunkle, bzw. bunte Ringe. Eigentümlich ist, dass sich die Arme des Kreuzes nicht, wie man erwarten sollte, in einfacher Weise den Richtungen zuordnen, die durch die Schwingungsrichtungen der Nikols festgelegt sind. An zwei Möglichkeiten hätte man denken können. Stellt man sich einmal auf den Standpunkt, der bisher vor allem eingenommen wurde[3]), dass die langgestreckten V_2O_5-Teilchen sich in die Richtung der Strömungslinien legen, so sollten beim Drehen der Flüssigkeit die Teilchen auf der Peripherie konzentrischer Kreise zu liegen kommen.

[1]) Siehe Freundlich, Stapelfeldt und Zocher, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 161 (1924).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 293 (1921).

[3]) Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 453.

Es sollten dann die dunklen Arme des Kreuzes mit den beiden Schwingungsrichtungen der Nikols übereinstimmen. Eine zweite Möglichkeit hat schon vor längerer Zeit bei ganz anderen Solen Kundt[1]) erwogen. Er hat ja die Doppelbrechung gewisser Flüssigkeiten, wie Lösungen der Gelatine, des Kollodiums u. a. in der Weise untersucht, dass er einen Zylinder in einem weiteren zylindrischen Rohr sich drehen liess und den zwischen den beiden Zylinderwänden befindlichen Flüssigkeitsring zwischen gekreuzten Nikols betrachtete. Da er eine Doppelbrechung wegen einer etwa vorhandenen Elastizität der Flüssigkeit erwartete, so erwartete er auch, dass die Arme des Kreuzes in einem Winkel von 45° zu den Schwingungsrichtungen des Nikols stehen würden. So hätte es sein müssen, wenn sich die Flüssigkeiten regelrecht wie feste elastische Körper verhalten hätten, bei denen die Deformation nur sehr kleine Werte erreichen konnte. Kundt fand aber, dass z. B. eine Kollodiumlösung einen ganz anderen Winkel zeigte.

In ausgesprochenem Masse gilt dies nun auch von den V_2O_5-Solen. Man findet unter Umständen einen Winkel von nahezu 90° oder einen von 45° mit den Schwingungsrichtungen der Nikols, aber auch alle möglichen anderen Winkelwerte, die sich als stark veränderlich erweisen, z. B. von der Drehungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit und vom Alter des Sols abhängen. Es schien lohnend, dies Verhalten näher zu untersuchen, weil man hoffen durfte, so die Frage zu beantworten, von welchen Einflüssen die Lagerung der nichtkugeligen Teilchen beim Strömen eines Sols abhängt.

I. Die Versuchsanordnung.

Da sich bald herausstellte, dass die Drehgeschwindigkeit einen grossen Einfluss auf den Kreuzwinkel ausübt, musste eine Anordnung getroffen werden, die eine konstante Drehgeschwindigkeit aufrecht zu erhalten erlaubte.

Auf einer dicken Eisenplatte A (Fig. 1), die auf drei Stellschrauben B steht, sind zwei kräftige Flacheisen C_1C_2 angebracht. Zwischen ihnen rotiert, durch den Motor D angetrieben, der oben und unten offene hohle Metallzylinder E in den beiden Kugellagern F_1 und F_2, die durch vier Streben G zusammengehalten werden und auf beiden Seiten mit Kniestücken H an C_1 und C_2 befestigt sind. Die Anzahl der Umdrehungen des Metallzylinders wird mit dem Tourenzähler I bestimmt, dessen Zahnrad in ein endloses Gewinde am Metallzylinder unterhalb des Schnurlaufs greift.

Die Schrauben K, von denen in jeder Höhe drei vorhanden sind, dienen zum Einspannen und Justieren des „äusseren Zylinders“ L, der wegen der Empfindlichkeit des Vanadinpentoxydsols ein Glaszylinder sein muss. Da die Schrauben K nicht unmittel-

[1]) Wied. Ann. **13**, 110 (1881).

bar auf das Glas pressen dürfen, ist der Glaszylinder in ein Messingrohr eingekittet. Auf dieses ist unten ein Ring M aufgeschraubt, der die untergekittete, planparallele Glasplatte hält. Die Justierung des äusseren Zylinders bleibt zwischen den Messungen (beim Neufüllen, Reinigen usw.) ohne weiteres erhalten, wenn nur stets dieselben beiden Schrauben K gelöst werden und der äussere Zylinder stets in derselben Lage gegen den Metallzylinder E eingespannt wird.

Der ruhende „innere Zylinder" N ist ebenfalls ein Glaszylinder. Er ist unter eine planparallele Glasplatte gekittet, diese wieder unter einen Metallring, mit dem der Glas-

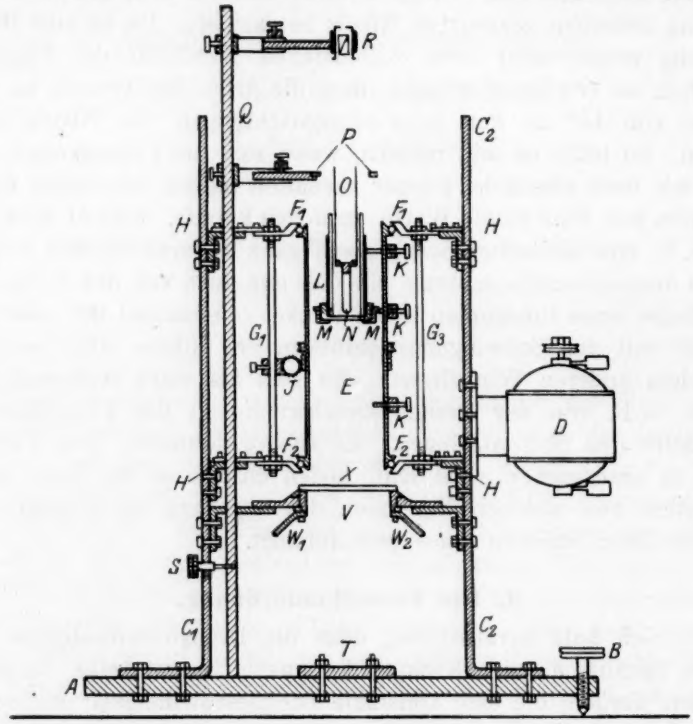


Fig. 1.

zylinder auf den oben und unten offenen Metallzylinder O aufgeschraubt wird. Auf diese Weise ist es möglich, den inneren Zylinder leicht auszutauschen. Der Metallring ist aussen mit Pizein überzogen, so dass das Sol nur mit Glas und Pizein in Berührung kommt. Der Metallzylinder O ist pendelartig und arretierbar in dem Ring P aufgehängt, der seinerseits justierbar an den Rundstab Q befestigt ist. Letzterer trägt auch den Analysator, das Nikolsche Prisma R, das in jeder Weise justiert, vor allen Dingen natürlich auch in seiner Fassung um eine vertikale Achse gedreht werden kann. Der Rundstab Q wird unten durch die Schraube S in seiner Lage gehalten, kann aber nach Lösen dieser Schraube samt Nikol und innerem Zylinder ganz oder teilweise herausgezogen und gedreht werden. Die Justierung der Nikols und des inneren Zylinders bleibt also zwischen den Messungen erhalten.

Als Polarisator dienen zwei Glasplattensätze, die das polarisierte Licht senkrecht nach oben werfen. Von ihnen konnte in der Fig. 1 nur das Brett T gezeichnet werden, auf dem sie mit Scharnieren befestigt sind. Als Lichtquelle diente eine 300kerzige Glühlampe in einem Parabolspiegel, der vorn mit durchscheinendem Papier überspannt war, damit eine gleichmässig diffus erleuchtete Fläche entstand.

Der Kreuzwinkel ψ selbst wird mit dem Teilkreise V gemessen, der an den beiden Armen W_1W_2 gedreht werden kann. Mit dem Teilkreise dreht sich die spannungsfreie Glasplatte X, deren Rand geschliffen und poliert ist, und auf deren Unterseite mit einem Diamant ein Kreuz eingeritzt ist. Diese Platte wird durch den polierten Rand hindurch mit einer Glühlampe beleuchtet, deren langgestreckter Glühfaden in der Ebene der Platte liegt. Das Licht wird in dem eingeritzten Kreuz diffus nach oben reflektiert [vgl. Martens[1])], und der Beobachter sieht ein helles Kreuz auf dunklem Grunde, das er beim Versuch gut mit dem dunklen Kreuz des Sols zur Deckung bringen kann.

Der Motor ist, damit er bei allen (auch geringen) Rotationsgeschwindigkeiten mit gleicher Kraft anzieht, nach dem von Barkhausen[2]) gegebenen Schema geschaltet.

Bei der Messung wird in den äusseren Zylinder so viel Sol gefüllt, dass der innere Zylinder und die planparallele Glasplatte, unter die dieser gekittet ist, vollkommen eintauchen. Die Flüssigkeit ist dann oben und unten durch planparallele Glasplatten abgeschlossen, durch die beobachtet wird. Der Beobachter sieht bei der Rotation der kolloiden Lösung einen hellen Flüssigkeitsring, der vier Helligkeitsminima aufweist. Lässt man den Radius des inneren Zylinders kleiner und kleiner und schliesslich gleich Null werden, so vervollständigen sieh die Helligkeitsminima zu den vier Armen eines Kreuzes.

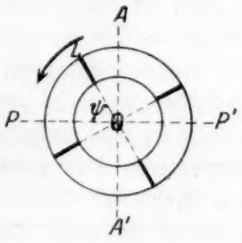


Fig. 2a.

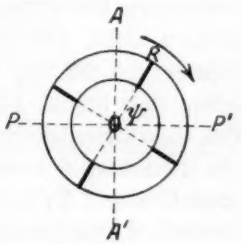


Fig. 2b.

Die Fig. 2a und 2b zeigen schematisch die Lage der Helligkeitsminima beim Versuch. Als Kreuzwinkel ist in den Tabellen stets der Winkel ψ angegeben, also der grössere derjenigen beiden Winkel, die das vervollständigte Kreuz mit den Schwingungsrichtungen des Polarisators PP' und des Analysators AA' bildet. Es ist dies der Winkel, den die Achsen der Anisotropie mit dem Radius und daher mit der Richtung des Geschwindigkeitsgefälles einschliessen. Hat das Kreuz bei der einen Umdrehungsrichtung die Stellung OR, bei der anderen OL und liest man dabei am Teilkreis die Einstellungen E_R und E_L ab, so ist

$$\psi = 90^\circ - {}^1/_2 \sphericalangle ROL = 90^\circ - {}^1/_2 (E_R - E_L).$$

Zur Kontrolle berechnet man den Nullpunkt, nämlich die zu OA gehörige Einstellung des Teilkreises ${}^1/_2 (E_R + E_L)$, die natürlich für sämtliche Messungen konstant sein muss.

Die Genauigkeit der Messungen ist auch bei diesen Untersuchungen bei verschiedenen Solen und vor allen Dingen bei verschiedenem Alterungszustande sehr verschieden.

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **17**, 298 (1897).
[2]) Physik. Zeitschr. **13**, 1131 (1912).

Die Helligkeitsminima sind im allgemeinen um so schärfer, je grösser der Kreuzwinkel ist. Am empfindlichsten wurden die Einstellungen bei alten konzentrierten Solen, die zur Messung stark verdünnt wurden. Bei diesen betrug der mittlere Fehler der Einzelmessung meistens nur Bruchteile eines Grades.

II. Die Versuchsergebnisse.

Bei dieser Versuchsanordnung unterliegt die Flüssigkeit einem doppelten Bewegungseinfluss. Einmal hat man einen Geschwindigkeitsunterschied zwischen dem inneren und dem äusseren Zylinder, dann aber auch einen zwischen der unteren und der oberen begrenzenden Glasplatte. Der innere Zylinder und die obere Glasplatte ruhen, der äussere Zylinder und die untere Glasplatte befinden sich in einer drehenden Bewegung. Nun ist der Abstand zwischen den beiden Zylindern klein, nur 0·45 cm — der äussere Zylinder hat einen Durchmesser von 2·9 cm, der innere einen von 2 cm —, der Abstand zwischen den beiden Glasplatten war viel grösser, durchschnittlich 5 cm. Das Geschwindigkeitsgefälle ist also zwischen den Zylindern viel grösser als zwischen den Glasplatten. Das grössere Geschwindigkeitsgefälle zwischen den Zylindern überwiegt daher stark, und man darf mit erheblicher Annäherung damit rechnen, dass an der Wand des Innenzylinders die Flüssigkeitsmoleküle ruhen, dass sie sich an der Innenwand des Aussenzylinders mit einer Geschwindigkeit bewegen, die der des Zylinders gleich ist, während zwischen beiden Zylindern die Geschwindigkeit durch den Abstand vom inneren Zylinder gegeben ist. Dass diese Annahme richtig ist, geht daraus hervor, dass der Kreuzwinkel unabhängig ist von der Flüssigkeitshöhe, vorausgesetzt, dass die Dicke der Flüssigkeitsschicht einen bestimmten Betrag überschreitet. Die Versuche wurden, wie gesagt, durchweg mit einer Höhe von 5 cm ausgeführt.

Ein zweiter Umstand, der überraschender Weise so gut wie keinen Einfluss ausübt, ist die Konzentration des Sols. Dies trifft einmal zu, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, wenn man einfach ein Sol verdünnt und den Kreuzwinkel des verdünnten Sols sofort bestimmt. Die Tabelle enthält nur zwei Beispiele am einer grossen Zahl von Messungen.

Es gilt aber auch, wenn man nach dem Verdünnen wartet und nach längerer Zeit den Kreuzwinkel von neuem bestimmt (siehe Tabelle 2).

Tabelle 1.

Einfluss der Solkonzentration (unmittelbar nach dem Verdünnen) auf den Kreuzwinkel.

Gehalt des Ausgangssols in der Versuchsreihe 1 0·29 %, in der Versuchsreihe 2 0·15 %. Rotationsgeschwindigkeit 3·7 Umdr./sec; Schichthöhe 5 cm; Zimmertemperatur.

	Gehalt des Sols nach dem Verdünnen in %	ψ (in Graden)
Versuchsreihe 1	0·0145	85·4
	0·0058	85·3
	0·0029	85·1
	0·00145	85·1
Versuchsreihe 2	0·03	79·0
	0·0075	80·0
	0·0015	78·0

Tabelle 2.

Einfluss der Solkonzentration (längere Zeit nach dem Verdünnen) auf den Kreuzwinkel.

Kennzeichnung und Behandlung des Sols	ψ (in Graden)
1. Gehalt des Ausgangssols 0·48 %. Für den Versuch stark verdünnt, bei 20° aufbewahrt:	
unmittelbar nach dem Verdünnen	81·4
22 Stunden später	80·7
2. Gehalt des Ausgangssols 0·22 %. Für den Versuch stark verdünnt, bei 30° aufbewahrt:	
unmittelbar nach dem Verdünnen	79·0
18 Stunden später	78·3
3. Dasselbe Ausgangssol wie das unter 2. benutzte. Für den Versuch stark verdünnt, bei 40° aufbewahrt. Nur 3 Tage alt, und stark alternd, während das unter 2. benutzte 14 Tage alt war:	
unmittelbar nach dem Verdünnen	75·7
18 Stunden später	74·6
63 „ „	75·7

Es liegt vielleicht eine kleine Abweichung vor, weil in Tabelle 2 die Änderung des Winkels immer in einem Sinne liegt[1]). Sie übersteigt aber kaum die Fehlergrenze. Hier besteht ein merklicher Unter-

[1]) Dies gilt nicht für Versuch 3; hier äussert sich aber das Altern des noch jungen Soles, das ja eine Vergrösserung des Kreuzwinkels bedingt.

schied im Verhalten gegenüber der Doppelbrechung und dem Dichroismus. Man wird sich erinnern, dass diese beiden nach dem Verdünnen des Sols im Laufe einer längeren Zeit abnehmen (siehe Tabelle 5 in der vorangehenden Untersuchung von Freundlich, Stapelfeldt und Zocher, loc. cit. S. 162). Der geringe Einfluss der Verdünnung auf den Kreuzwinkel war für die praktische Ausführung der Versuche wichtig, da man durchweg stark verdünnen musste, wenn man den Winkel sicher messen wollte; sonst war die Färbung des Sols in dickeren Schichten, — und bei diesen sind ja die Strömungsbedingungen am einfachsten (vgl. S. 194), — zu stark.

Die beiden Umstände, die den Kreuzwinkel ausgesprochen verändern, sind das Geschwindigkeitsgefälle und das Alter des Sols; von Einfluss ist auch die Temperatur. Das Geschwindigkeitsgefälle wirkt in dem Sinne, dass mit wachsendem Gefälle der Kreuzwinkel zunimmt. Es ist einerlei, ob man das Geschwindigkeitsgefälle dadurch steigert, dass man die Umdrehungsgeschwindigkeit des äusseren Zylinders erhöht, oder ob man es verkleinert, indem man den Durchmesser des inneren Zylinders verringert, bzw. ihn ganz weglässt (siehe Tabelle 3 und 4). In Tabelle 3 sind wiederum einige Versuchsreihen aus einer grösseren Zahl ausgewählt worden.

Tabelle 3.

Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit auf den Kreuzwinkel. Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit des äusseren Zylinders.

Altes, konzentriertes Sol; für den Versuch verdünnt. Schichthöhe 5 cm. Durchmesser des äusseren Zylinders 2·9 cm, der des inneren 2 cm. Zimmertemperatur.

	Rotationsgeschwindigkeit Umdr./sec	ψ (in Graden)
Versuchsreihe 1	0·94	78·2
	1·57	79·7
	2·22	81·0
	2·88	81·7
	3·55	81·8
	5·20	82·4
Versuchsreihe 2	1·04	79·8
	1·68	81·7
	2·78	82·1
	3·89	82·9
	6·20	84·0

Tabelle 4.

Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit auf den Kreuzwinkel. Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit durch Veränderung des inneren Zylinders.

Altes, konzentriertes Sol; für den Versuch verdünnt. Schichthöhe 5 cm. Durchmesser des äusseren Zylinders 2·9 cm. Rotationsgeschwindigkeit 3·75 Umdr./sec. Zimmertemperatur.

Durchmesser des inneren Zylinders (in cm)	ψ (in Graden)
Kein innerer Zylinder	73·8
0·7	75·7
1·1	77·3
2·0	81·3

Diese Ergebnisse sind mit alten Solen erzielt worden. Bei diesen sind die Helligkeitsminima scharf ausgeprägt und lassen sich gut messen. Bei jungen Solen sind sie viel undeutlicher und verwaschener, man kann ihre Lage daher nicht genau feststellen. Immerhin scheint aus den bisherigen Versuchen hervorzugehen, dass bei jungen Solen die Erhöhung des Geschwindigkeitsgefälles einen geringeren Einfluss auf den Kreuzwinkel ausübt als bei alten. Er war vielfach überhaupt nicht messbar.

Auch zunehmendes Alter wirkt in dem Sinne, dass der Kreuzwinkel wächst. Der Anfangswert des Winkels ist $\psi_0 = 45°$. Dies lässt sich am besten an Solen feststellen, die langsam altern. Bei ihnen kann man auch längere Zeit nach der Herstellung einen Winkel von 45° messen. Der Endwert ψ_∞, der bei alten Solen angestrebt wird, liegt unweit 90°. Das Anwachsen des Kreuzwinkels mit der Zeit lässt sich, wie das Anwachsen der Doppelbrechung und des Dichroismus, durch eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung wiedergeben. Es gilt

$$\frac{d\psi}{dt} = k_\psi(\psi_\infty - \psi)^2 \qquad (1)$$

integriert

$$k_\psi = \frac{1}{t} \cdot \frac{\psi - \psi_0}{(\psi_\infty - \psi_0)(\psi_\infty - \psi)} . \qquad (1')$$

Tabelle 5 lehrt, wie weit Gleichung (1) erfüllt ist.

Um den Einfluss der Temperatur auf das Altern zu prüfen, wie man es an der Veränderung des Kreuzwinkels verfolgte, wurden von ein- und demselben Sol Proben bei 20, 30 und 40° aufgehoben, und

Tabelle 5.

Anwachsen des Kreuzwinkels beim Altern des Sols.

Gehalt an V_2O_5 0·38 %; Schichthöhe 5 cm; Rotationsgeschwindigkeit 3·7 Umdr./sec; t = 20°.

Alter (in Tagen)	ψ	k_ψ
0	45	
14	69·3	0·0046
18	70·2	0·0040
21	71·4	0·0042
26	72·8	0·0042
31	74·3	0·0047
40	74·4	0·0038
47	76·5	0·0055
59	77·0	0·0052
	$\psi_\infty = 80$	0·0045

die Änderung des Kreuzwinkels mit der Zeit gemessen. Der zeitliche Verlauf liess sich bei allen Temperaturen durch Gleichung (1) wiedergeben. Wollte man einen Vergleich der k_ψ-Werte für verschiedene Temperaturen ziehen, so musste man zunächst berücksichtigen, dass sich der Grenzwert ψ_∞ viel stärker mit der Temperatur ändert als die Grenzwerte von Doppelbrechung und Dichroismus. Es liessen sich folgende Werte von ψ_∞ extrapolieren.

Tabelle 6.

Abhängigkeit der Grenzwerte des Kreuzwinkels von der Temperatur.

Gehalt an V_2O_5 0·22 %; Schichthöhe 5 cm; Rotationsgeschwindigkeit 3·7 Umdr./sec.

t (in Graden)	ψ_∞
20	82
30	86
40	87

Man musste daher, um die k_ψ-Werte vergleichen zu können, die Gesamtänderung des Kreuzwinkels $(\psi_\infty - \psi_0)$ gleich 1 setzen und die ψ-Werte entsprechend umrechnen. Auf die so berechneten Konstante k_ψ liess sich die Arrheniussche Formel befriedigend anwenden (siehe Tabelle 7), während dies nicht der Fall war, wenn man die Änderung des ψ_∞ mit der Temperatur nicht berücksichtigt.

Tabelle 7.

Abhängigkeit der mit Hilfe des Kreuzwinkels gemessenen Alterungsgeschwindigkeit von der Temperatur.
Versuchsbedingungen wie in Tabelle 6.
$A = 7488$; $B = 23{\cdot}755$.

t (in Graden)	T	k_ψ (beob.)	k_ψ (ber.)
20	293	0·17	0·16
30	303	0·36	0·37
40	313	0·86	0·84

Der Temperaturkoeffizient ist nicht so gross, wie der, den man beim Altern des Sols für die Änderung der Doppelbrechung und des Dichroismus findet (siehe Tabelle 3 und 4 der Arbeit von Freundlich, Stapelfeldt und Zocher, loc. cit. S. 162). Er betrug etwa 2·3 für 10° Temperaturunterschied.

Der Einfluss der Konzentration des Sols auf das Anwachsen des ψ mit dem Altern wurde nicht eingehend untersucht; er schien nach den bisherigen Vorversuchen nicht besonders charakteristisch zu sein.

Was den Einfluss der Temperatur auf den Kreuzwinkel anbelangt, so ist er bemerkbar, aber nicht sehr gross und liegt in dem Sinne, dass der Kreuzwinkel mit steigender Temperatur abnimmt. (Siehe Tabelle 8.)

Tabelle 8.

Einfluss der Temperatur auf die Grösse des Kreuzwinkels.
Altes, konzentriertes Sol, das für den Versuch verdünnt wurde.
Schichthöhe 5 cm; Rotationsgeschwindigkeit 3·67 Umdr./sec.

t (in Graden)	ψ (in Graden)
16	83·6
20	82·6
31	81·8
36	81·5

III. Erörterung der Ergebnisse.

Wie erklärt sich diese Veränderlichkeit des Kreuzwinkels? Zocher[1] wies auf die Möglichkeit eines Zusammenhanges mit der Brownschen Bewegung hin. Er nahm an, dass ein Kreuzwinkel von 90° dem regel-

[1] Loc. cit. S. 190.

rechten Verhalten entspräche, und dass man diesen beobachtet, sobald das Geschwindigkeitsgefälle genügend gross ist und sobald die Teilchen hinreichend lang sind, und dementsprechend nur eine geringe Brownsche Bewegung zeigen. Bei geringen Geschwindigkeitsgefällen dagegen und solange die Teilchen noch klein sind, könnte ihre lebhafte Brownsche Bewegung eine gewisse Ablenkung aus der regelrechten Lage bedingen, und so kämen Werte des Kreuzwinkels unter 90° zustande. Es sei nicht erörtert, wieweit die vorangehenden Versuche und Ergebnisse sich dieser Auffassung einfügen; denn, wie später gezeigt wird, gestattete eine andere Auffassung eine wesentlich befriedigendere Erklärung und gleichzeitig die Verknüpfung mit einem Kreis ganz anderer Beobachtungen.

Auch eine Erklärung von Mottsmith und Langmuir[1]) befriedigt nicht. Sie wollen die Veränderlichkeit des Kreuzwinkels auf radiale Nebenströmungen in der Flüssigkeit zurückführen, wie man sie beobachten kann, wenn eine Flüssigkeit einen Bodensatz enthält. Solche Nebenströmungen kommen aber bei einem schmalen, ringförmigen Raum, wie er bei unseren Versuchen benutzt wurde, nicht merklich in Betracht. Es müsste ja dann auch die Höhe der Flüssigkeitsschicht einen Einfluss auf die Grösse des Kreuzwinkels ausüben, was ja nicht der Fall war.

Das Verhalten des Kreuzwinkels lässt sich am besten verstehen, wenn man berücksichtigt, dass die V_2O_5-Sole elastisch sind, dass also zwischen den Kolloidteilchen eine gewisse Anziehung wirksam ist. Diese Elastizität liess sich bei den Solen unmittelbar folgendermassen nachweisen: Ein feines Nickelteilchen, das in ihnen schwebte, wurde durch einen Elektromagneten angezogen und dann wieder losgelassen, indem man den Strom abstellte: es sprang unter Umständen glatt in die Ausgangslage zurück[2]). Ebenso zeigt es sich, dass für diese Sole das Poiseuillesche Gesetz nicht gilt, sondern dass bei niedrigen Drucken starke Abweichungen vorhanden sind. Diese Abweichungen sind um so ausgesprochener, je konzentrierter und je älter die Sole sind[3]). Man hat also eine gewisse Fliesselastizität. Wenn ihre Natur auch noch wenig geklärt ist, so darf man nach Szegvari[4]) doch folgendes von ihr annehmen: Zwischen zwei benachbarten Schichten des Sols, auf die eine tangentiale Kraft wirkt, herrscht eine gewisse

[1]) Phys. Rev. (2) **20**, 95 (1922); siehe auch Phys. Ber. **4**, 118 (1923).
[2]) Freundlich und Seifriz, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 233 (1923).
[3]) Freundlich und Frl. Schalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 153 (1924).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 175 (1924).

elastische Spannung. Die Schichten bewegen sich erst gegeneinander, sobald diese Spannung einen gewissen Wert erreicht hat. Es tritt aber nicht ein Zerreissen ein, wie etwa bei einem elastischen festen Körper, sondern sozusagen ein Abgleiten der einen Flüssigkeitsschicht von der anderen, sobald die scherende Kraft den betreffenden Wert angenommen hat.

Es ist am Ende wahrscheinlich, dass diese unmittelbar nachweisbaren elastischen Wirkungen nicht allein die Ursache für das Verhalten des Kreuzwinkels sind, sondern dass eine elastische Deformation der Solelemente auch erfolgen kann unter dem Einfluss der Reibung, die durch ein gewisses Geschwindigkeitsgefälle bedingt ist. Zu der Deformation, die beim Geschwindigkeitsgefälle Null schon vorhanden ist, — hier ist die elastische Kraft gleich der Fliesselastizität —, tritt also noch eine weitere hinzu, mit der man nur bei endlichen Geschwindigkeitsgefällen rechnen muss. Dass eine solche von der Reibung bedingte Deformation bei rein zähen Flüssigkeiten, wie Glycerin, nicht hat nachgewiesen werden können, braucht nicht als Beweis gegen ihr Bestehen angesehen zu werden, denn möglicherweise sind die Bedingungen für ihr Vorhandensein in einem Sol sehr viel günstiger.

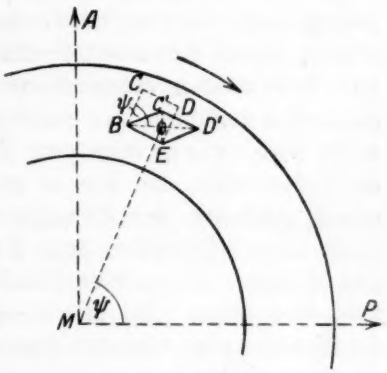


Fig. 3.

Man kann nun auf das Verhalten des V_2O_5-Sols eine Betrachtung von Schwedoff[1]) anwenden, die er zur Erklärung des schon von Kundt[2]) bei Kollodiumlösungen beobachteten anomalen Kreuzwinkels entwickelt hat. In Fig. 3 sollen die beiden Kreisbögen die beiden Zylinder darstellen, von denen sich der äussere im Uhrzeigersinn drehen soll, während der innere in Ruhe bleibt; zwischen beiden befindet sich eine Solschicht. $BCDE$ sei ein Element des Sols. Auf dieses wird infolge der Drehung eine scherende Wirkung ausgeübt. Nimmt man zunächst an, die Elastizitätsgrenze sei klein, das Solelement also äusserst wenig deformierbar, so wird der stärkste Zug in der Richtung der Diagonalen BD liegen, der stärkste Druck in der Richtung

[1]) Journ. de Phys. (3) **1**, 49 (1892).
[2]) Loc. cit. S. 191.

der Diagonalen CE. Wendet man die gleiche Betrachtung an wie in der Theorie der Doppelbrechung, die man durch Druck in festen Körpern hervorrufen kann, so fallen hier aus geometrischen Gründen die Polarisationsrichtungen mit den Hauptachsen der Deformation zusammen. Da bei einem Winkel $\psi = 45°$ die Diagonalen BD und CE parallel zu den Schwingungsrichtungen MP und MA des Polarisators und Analysators fallen, so sollte in jedem Quadranten in einem Winkel von 45° ein Helligkeitsminimum vorhanden sein. Dies war das, was Kundt erwartete, und was er bei einigen Solen, aber nicht bei der Kollodiumlösung bestätigt fand. Wir erhielten einen Kreuzwinkel von angenähert 45° bei jungen V_2O_5-Solen, deren Fliesselastizität noch gering war. Um nun abweichende Werte des Kreuzwinkels zu erklären, nimmt Schwedoff eine endliche Deformation der Flüssigkeit an. Wir würden entsprechend eine endliche Deformation des Solelementes einführen und annehmen, dass es bei der Scherung so deformiert wird, wie es etwa dem Viereck $BC'D'E$ entspricht. Dies sei die Deformation, bei der es gemäss der Fliesselastizität des Sols zu einem Abgleiten der Flüssigkeit kommt. Die Achsen der grössten Deformation, Dilatation bzw. Kompression, sind jetzt BD' und $C'E$. Der Winkel ψ ist grösser, das Minimum der Helligkeit liegt der Richtung MA näher. Die grösstmögliche Deformation ist erreicht, wenn die Richtung des stärksten Zuges BD' senkrecht auf der Richtung des Geschwindigkeitsgefälles steht, wenn also $\psi = 90°$ ist und demgemäss die Minima der Helligkeit in den Richtungen MA und MP liegen. Man hat dann als Grenzfall ein Verhalten, wie man es unter der Annahme erwartete, dass sich die V_2O_5-Teilchen in die Richtung der Stromlinien lagern würden.

Aus dieser Betrachtung geht hervor, dass der gemessene Kreuzwinkel gleich ist dem Winkel, den die Richtung des grössten Zuges mit der Richtung des Geschwindigkeitsgefälles einschliesst. Man würde diesen Winkel allgemeiner den Winkel der maximalen Deformation nennen.

Diese Theorie gibt für das Verhalten des Wirbelkreuzes fast durchweg eine gute Erklärung. ψ sollte um so grösser sein, je grösser die Deformation des Solelementes ist. Diese Deformation wird unter sonst vergleichbaren Bedingungen mit dem wirksamen Zuge wachsen, und der Zug ist um so grösser, je grösser das Geschwindigkeitsgefälle ist. ψ steigt also mit dem Geschwindigkeitsgefälle, wie es in der Tat beobachtet wurde. Dass ψ und damit die Deformation mit steigendem Alter des Sols wächst, ist gleichfalls verständlich. Mit dem Alter nimmt

die Fliesselastizität zu[1]). Es ist deshalb durchaus möglich, dass man in alten Solen das Solelement stärker deformieren kann, ehe es zum Abgleiten kommt, als bei kleinen Werten der Fliesselastizität. Dass bei jungen Solen ein Deformationswinkel von 45° beobachtet wird, kommt daher, dass bei ihnen die Fliesselastizität noch klein ist, und eine stärkere Deformation deshalb noch nicht möglich ist. Überraschend ist es zunächst, dass der Deformationswinkel ψ weitgehend unabhängig ist von der Konzentration des Sols: aber auch dies lässt sich erklären. Die Fliesselastizität wächst mit der Konzentration, aber auch die Kraft, mit der die Flüssigkeitselemente der Deformation widerstehen und die durch den Elastizitätsmodul ξ gemessen wird, wächst mit der Konzentration des Sols und wohl nach einer ähnlichen Funktion. Besteht zwischen der Fliesselastizität ϑ, dem Elastizitätsmodul ξ und der Deformation τ eine Beziehung, wie sie das Hookesche Gesetz vorsieht, so gilt

$$\tau = \frac{\vartheta}{\xi}.$$

Wachsen also ϑ und ξ mit der Konzentration des Sols in der gleichen Weise, so bleibt die bis zum Einsetzen der Gleitung erreichte Deformation τ konstant und damit auch der Winkel ψ. Der Einfluss der Temperatur auf die Fliesselastizität ist noch nicht näher untersucht worden. Nach den vorliegenden Versuchen nimmt sie mit steigender Temperatur ab. Dem würde entsprechen, dass ψ gleichfalls mit steigender Temperatur kleiner wird.

Diese Theorie des Wirbelkreuzes zwingt dazu, die bisherige Auffassung der Strömungsanisotropie von neuem kritisch zu prüfen. Bisher nahm man meist an, die nichtkugeligen Kolloidteilchen legten sich in die Richtung der Stromlinien infolge der inneren Reibung, wenn die Geschwindigkeit aneinander grenzender Stromlinien verschieden gross sei. Nach der neuen Vorstellung ist die Strömungsanisotropie nicht das Resultat einer Parallelstellung der Teilchen durch die Einwirkung der Flüssigkeit, sondern das einer Parallelstellung durch die gegenseitige Beeinflussung der Teilchen. Sie bilden infolge gegenseitiger Anziehung ein zusammenhängendes, deformierbares System, dessen Deformation um so grösser ist, je grösser die angreifende Kraft, die Fliesselastizität, ist. Die Richtung der grössten Dilatation ist die Richtung der Anisotropie; sie wird durch den Betrag der Deformation bestimmt. Die Grösse der optischen Anisotropie wird — ausser durch die Menge

[1]) Siehe Freundlich und Frl. Schalek, loc. cit., S. 200.

der an der Doppelbrechung beteiligten Substanz — vielleicht auch nur durch den Betrag der Deformation bestimmt sein. Der Winkel zwischen dem Geschwindigkeitsgefälle und der Richtung der Anisotropie beträgt 45°, wenn die elastische Deformation des Solelementes klein ist; er nähert sich dem Wert von 90°, wenn die Deformation gross ist. Die Deformation ist im allgemeinen gross, wenn das Geschwindigkeitsgefälle und die Fliesselastizität des Sols gross sind. Das Verhalten entspricht dann weitgehend dem ursprünglich vermuteten, die Teilchen liegen mit ihrer Längsachse angenähert in der Richtung der Stromlinien.

Von diesem Standpunkt aus wird man die Doppelbrechung, die beim Fliessen durch ein Rohr mit rechteckigem Querschnitt auftritt, etwas anders verstehen. Die ältere Auffassung hätte zu folgendem Bild geführt. Ist $ABCD$ der Querschnitt des Rohres (siehe Fig. 4), so ist in der Richtung AD kein merkliches Geschwindigkeitsgefälle vorhanden, höchstens unmittelbar bei A und D. Ein starkes Geschwindigkeitsgefälle hat man senkrecht zu der Richtung AD in der Richtung CB.

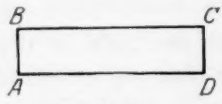


Fig. 4.

Man hat also eine Reihe hintereinander liegender Schichten, deren Flächen parallel zu AD liegen. Langgestreckte Teilchen sind also gezwungen, mit ihrer Längsachse in einer solchen Schicht zu liegen; in der Schicht selbst können sie aber eine beliebige Richtung haben, sie brauchen nicht mit der Längsachse parallel zur Fliessrichtung — sie steht senkrecht zur Ebene des Papiers — zu liegen, da die nebeneinander liegenden Stromlinien ein- und derselben Schicht kein Geschwindigkeitsgefälle gegeneinander haben. Befindet sich ein Teilchen in mehr als in einer solchen Schicht, so wird es in irgendeine hineingezogen, und zwar derart, dass es mit seiner Längsrichtung in die Strömungsrichtung fällt, und dies allein schon durch die Einwirkung der Flüssigkeit auf das Teilchen. Das Fliessen bedingt also eine gewisse Ordnung der Teilchen und damit eine Doppelbrechung, aber es werden nicht sämtliche Teilchen in die Fliessrichtung gestellt.

Nach der neueren Auffassung dagegen bedingt das Geschwindigkeitsgefälle in der Richtung AB einen Zug von oben nach unten und ruft so eine Deformation der Solelemente hervor, die bei grossen Geschwindigkeitsgefällen und starker Fliesselastizität dahin führt, dass die Deformationsachse und damit die Längsachse aller Teilchen bei älteren Solen praktisch in die Fliessrichtung fällt. Es sei bemerkt, dass das Geschwindigkeitsgefälle bei den Versuchen mit dem Strömungsrohr von rechteckigem Querschnitt viel grösser ist als bei den Wirbelversuchen [etwa 1600 im Versuche der Tabelle 2 der früheren Untersuchung von

Freundlich, Stapelfeldt und Zocher[1]) unter der — nicht zutreffenden — Annahme eines linearen Gefälles gegen 75 der Tabelle 1]. Daher ist es möglich, dass selbst bei ziemlich jungen Solen im Strömungsrohr die Teilchen mit der Längsachse weitgehend in der Fliessrichtung liegen.

Diese Betrachtung ist es auch, die die Zochersche[2]) Erklärung der Abweichung des Kreuzwinkels vom regelrechten Verhalten unwahrscheinlich sein lässt.

Es sei noch erörtert, weshalb man einen anderen Temperaturkoeffizienten des Alterns findet, wenn man das Altern an der Änderung des Kreuzwinkels verfolgt, als wenn man die Änderung der Doppelbrechung und des Dichroismus dazu benutzt. Dies liegt wohl daran, dass man es mit recht verschiedenen Grössen zu tun hat. Der Wert der Doppelbrechung und des Dichroismus hängt wesentlich davon ab, welcher Anteil des Vanadinpentoxyds sich an der Doppelbrechung bzw. dem Dichroismus beteiligt, und dafür wird vor allem auch die Grösse der Teilchen massgebend sein[3]). Der Kreuzwinkel kennzeichnet dagegen den Betrag der Deformation eines Solelementes. Es kommen die elastischen Eigenschaften des Sols unmittelbar in starkem Masse in Frage. Es erscheint daher möglich, dass man bei verschiedenen Temperaturen bei Berücksichtigung von Doppelbrechung und Dichroismus eine andere Änderung des Sols verfolgt als bei Berücksichtigung des Kreuzwinkels.

Die Frage, wie weit sich die Überlegungen dieser Arbeit verallgemeinern lassen, kann noch nicht endgültig beantwortet werden. Nach den Versuchen von Zocher[4]) und Szegvari[5]) zeichnet sich das V_2O_5-Sol durch eine ausgesprochene Schwarmbildung aus. Es äussert sich darin ein Zusammenhang der Teilchen, der sich auch in der Elastizität und damit in dem Verhalten des Wirbelkreuzes bemerkbar macht. Ob die Schwarmbildung eine Vorbedingung für das von uns beobachtete Verhalten des Wirbelkreuzes bildet, steht dahin. Die Konzentrationen, bei denen man die besonderen Eigenschaften des Wirbelkreuzes verfolgen kann, sind im allgemeinen kleiner als die, bei denen man die Schwarmbildung unmittelbar an der dauernden Doppelbrechung und ultramikroskopisch zu erkennen vermag. Wichtig ist vielleicht, dass nach einigen Versuchen an Chrysophenin- und Baumwollgelbsolen, bei

---

[1]) Loc. cit., S. 190.
[2]) Loc. cit., S. 199.
[3]) Siehe Freundlich, Stapelfeldt und Zocher, loc. cit., S. 190.
[4]) Loc. cit., S. 190.
[5]) Physik. Zeitschr. **24**, 91 (1923); Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 295 (1924).

denen Szegvari keine Schwarmbildung nachweisen konnte, sich ein Wert $\psi = 90^\circ$ ergab. Man könnte hieraus schliessen, dass in diesen Solen die Teilchen einfach in den Stromlinien liegen, wie es ursprünglich erwartet wurde. Freilich ist dieser Schluss nicht recht bündig, weil ja bei grosser Fliesselastizität der gleiche Grenzwinkelwert erreicht wird. Das Baumwollgelbsol ist merklich elastisch, das Chrysopheninsol ist in dieser Richtung noch nicht näher untersucht worden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde das sogenannte Wirbelkreuz des Vanadinpentoxydsols untersucht, das auftritt, wenn man das Sol zwischen zwei Zylinderwänden sich drehen lässt und es dann zwischen gekreuzten Polarisationsvorrichtungen betrachtet. Man beobachtet dann vier Minima der Helligkeit, die man sich zu einem dunklen Kreuz ergänzt denken kann, dessen Arme mit den Polarisationsrichtungen einen von den Versuchsbedingungen abhängigen Winkel, den Kreuzwinkel, bilden. Dieser Kreuzwinkel wurde gemessen. Er ist praktisch unabhängig von der Dicke der Flüssigkeitsschicht und von der Konzentration des Sols; er wächst stark mit wachsendem Geschwindigkeitsgefälle und wachsendem Alter des Sols und sinkt etwas mit steigender Temperatur.

2. Man kann das Anwachsen des Kreuzwinkels ψ mit dem Altern verfolgen. Die Alterungsgeschwindigkeit lässt sich durch eine Gleichung zweiter Ordnung wiedergeben:

$$\frac{d\psi}{dt} = k_\psi (\psi_\infty - \psi)^2$$

$$k_\psi = \frac{1}{t} \frac{(\psi - \psi_0)}{(\psi_\infty - \psi_0)(\psi_\infty - \psi)}.$$

Der Winkel ψ_0, den man an langsam alternden jungen Solen messen kann, hat einen Wert von 45°, der Wert von ψ_∞ beträgt nahezu 90°.

3. Die so gemessene Temperaturabhängigkeit des Anwachsens des Kreuzwinkels mit dem Alter lässt sich durch die Gleichung von Arrhenius darstellen, wenn man die Zunahme des ψ_0 mit der Temperatur berücksichtigt. Der Temperaturkoeffizient für 10° beträgt etwa 2·3. Er ist kleiner als der Temperaturkoeffizient, den man findet, wenn man die Alterung auf Grund der Doppelbrechung und des Dichroismus verfolgt.

4. Das Verhalten des Kreuzwinkels lässt sich am besten auf Grund der Elastizität des Vanadinpentoxydsols erklären, wenn man eine An-

schauung benutzt, die schon Schwedoff entwickelt hat. Danach ist bei jungen Solen und kleinen Geschwindigkeitsgefällen die elastische Deformation der Solelemente gering. Sie verhält sich wie die eines starren Körpers, und der Kreuzwinkel beträgt 45°. Er wächst und nähert sich einem Wert von 90°, wenn das Sol altert und das Geschwindigkeitsgefälle gross ist. Der Kreuzwinkel ist danach nichts anderes als der Winkel maximaler Deformation, den die Richtung der maximalen Deformation mit der Richtung des Geschwindigkeitsgefälles einschliesst. Die Kolloidteilchen legen sich demnach nicht in die Stromlinien, infolge der Reibung von aneinander grenzender Flüssigkeitsschichten verschieden grosser Geschwindigkeit, sondern sie stellen sich in die Richtung der grössten elastischen Deformation. Nur bei alten Solen und grossen Geschwindigkeitsgefällen stimmt diese Richtung praktisch mit der Strömungsrichtung überein.

5. Die unter 4 gezogenen Folgerungen zwingen dazu, sich auch von dem Richten der Vanadinpentoxydteilchen beim Fliessen durch ein Rohr mit rechteckigem Querschnitt ein anderes Bild zu machen. Da hierbei das Geschwindigkeitsgefälle aber recht gross ist, so ist wohl angenähert auch bei jungen Solen erreicht, dass die Längsachse der Teilchen und die Richtung grösster Deformation nahezu in die Fliessrichtung fällt.

Auch an dieser Stelle möchten wir Herrn Prof. Dr. Arrhenius und der Hoshi-Stiftung für die Zuwendungen, die diese Untersuchungen ermöglicht haben, unseren aufrichtigen Dank aussprechen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie.

Die photochemische Bildung von Bromwasserstoff und die Bildungsgeschwindigkeit der Brommolekel aus den Atomen.

Von

Max Bodenstein und H. Lütkemeyer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 11. 24.)

Vor längerer Zeit haben Bodenstein und Lind[1]) die Geschwindigkeit gemessen, mit der sich Brom und Wasserstoff bei 200—300° im Dunkeln vereinigen. Sie liess sich darstellen durch die Gleichung

$$\frac{d[2\,HBr]}{dt} = \frac{k[H_2]\cdot\sqrt{[Br_2]}}{m+\dfrac{[2\,HBr]}{[Br_2]}},$$

wobei m eine in dem untersuchten Gebiet von der Temperatur praktisch unabhängige Konstante darstellt, die den Wert 5 hat, wenn, wie das in der Arbeit geschehen ist, die Konzentration des Bromwasserstoffs auf die dem H_2 und Br_2 äquivalente Einheit $2\,HBr$ bezogen wird. Dass Brom mit der Quadratwurzel aus seiner Konzentration in die Gleichung eingeht, wurde natürlich dahin gedeutet, dass die in geringer Menge im Gleichgewicht mit Br_2 vorhandenen Atome Br das wirklich reagierende sind, die Hemmung aber durch Bromwasserstoff und ihre eigenartige Form blieben unverständlich.

Eine Erklärung für diese haben erst viel später, praktisch gleichzeitig, Christiansen[2]), Polanyi[3]) und Herzfeld[4]) gegeben. Nach ihnen vollzieht sich die Reaktion in folgenden Stufen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 168 (1906).
[2]) Dansk. Vid. Math. Phys. Medd. I, 14 (1919).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 50 (1920).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 301 (1919); Ann. d. Physik IV. **59**, 635 (1919).

1. $Br_2 = 2\,Br,$
2. $Br + H_2 = HBr + H,$
3. $H + Br_2 = HBr + Br,$
4. $H + HBr = H_2 + Br.$

Es reagiert also das Bromatom mit der Wasserstoffmolekel unter Freimachung eines Wasserstoffatoms; dies kann entweder sogleich nach 3 mit Br_2 sich umsetzen unter Bildung von Bromwasserstoff, oder nach 4 mit Bromwasserstoff unter Zerlegung derselben — und dies liefert den Grund der Hemmung der Reaktion durch Bromwasserstoff.

Nennt man die Geschwindigkeitskonstanten der Einzelvorgänge bzw. k_1, k_2, k_3, k_4, dazu die der Vereinigung der Bromatome

6. $Br + Br = Br_2$

k_6, so ergibt sich für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion:

$$+\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2 \cdot [H_2] \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_6} \cdot [Br_2]}}{1 + \frac{k_4[HBr]}{k_3[Br_2]}}.$$ [1]

Das ist die experimentell beobachtete Gleichung[2]), und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass diese Deutung der Beobachtungen die richtige ist.

Dann aber erlaubt ein weiteres Studium der Reaktion auf zwei ganz unabhängigen Wegen die Konstanten k_1 und k_6 zu bestimmen: die Geschwindigkeit, mit welcher die Brommolekel zerfällt, und mit der sie wieder aus den Atomen gebildet wird. Das ist möglich durch Verfolgung von zwei Beobachtungen, welche, auch schon vor langem, an der Bromwasserstoffbildung gemacht worden sind.

Die eine stammt ebenfalls von Bodenstein und Lind. Es ist die Tatsache, dass ausser Bromwasserstoff auch Joddampf die Umsetzung hemmt, während sonst alle untersuchten Zusätze einflusslos waren. Das bedeutet im Sinn der obigen Vorstellungen, dass zu den Reaktionen 3 und 4 noch tritt:

5. $H + J_2 = HJ + J.$

---

[1]) In dieser Gleichung ist die Konzentration von HBr auf 1 Mol HBr bezogen, nicht wie bei Lind auf die dem Br_2 äquivalente Menge $2\,HBr$. Wir wollen in dieser Untersuchung ebenso verfahren (Einheit 1 HBr), weil das bei dem Rechnen mit Atomen übersichtlicher ist.

[2]) Wegen des sehr verschiedenen Charakters der Konstanten k_1, k_3, k_4, k_6 gegenüber k_2 sei auf Herzfelds Darlegungen loc. cit. (Annalen) S. 645 und 648ff. verwiesen.

Dieses J ist nicht imstande, analog 2 mit H_2 zu reagieren; es ist zu edel, die Reaktion $H_2 + J = HJ + H$ wäre äusserst stark endotherm. Es wird also durch 5. an Stelle des reaktionsfähigen Br das reaktionslose J erzeugt.

Das würde gar nicht stören, wenn das Gleichgewicht $Br_2 \rightleftarrows 2\,Br$ dauernd eingestellt wäre, wenn also die Geschwindigkeit dieser beiden inversen Reaktionen sehr gross wäre gegenüber der gemessenen Gesamtgeschwindigkeit. Denn dann wäre es gleichgültig, ob dieses Gleichgewicht darum ständig eingestellt ist, weil in obigem Schema (ohne Jod) für jedes nach 2 verschwindende Br nach 3 oder 4 sofort wieder ein neues auftritt, oder weil die Einstellungsgeschwindigkeit durch Zerfall und Bildung von Br_2 gross ist. Die Hemmung durch Jod bedeutet also, dass dies letztere nicht der Fall ist, und es ist möglich, durch Zusatz von viel Jod die Reaktion dahin zu bringen, dass sie in ihrer Geschwindigkeit bestimmt wird durch die Nachbildungsgeschwindigkeit der Bromatome.

Hierüber ist eine Untersuchung seitens des Herrn Dipl.-Ing. H. Müller im Gange, über welche der eine von uns an anderer Stelle[1]) einen vorläufigen Bericht erstattet hat.

Ein zweiter Weg, der die Vereinigungsgeschwindigkeit der Bromatome zu messen erlaubt, geht aus von der Beobachtung von Kastle und Beatty[2]), dass Bromdampf und Wasserstoff bei Temperaturen von 100—200° — wo die Vereinigung im Dunkeln noch kaum merklich ist — im Sonnenlicht sich in sehr kurzen Zeiten vereinigen.

Diese Tatsache kann dahin gedeutet werden, dass das von der Brommolekel absorbierte Licht diese in Atome spaltet, dass es also die Konzentration des nach 2. reagierenden Stoffes vermehrt. Durch die Umsetzungen 1—4 werden aber (ohne Jod natürlich) die Bromatome nicht verbraucht, die ständige Neuerzeugung derselben durch das Licht müsste daher zur Folge haben, dass die Bromwasserstoffbildung immer schneller und schneller erfolgt. Das geschieht selbstverständlich nicht; nach ganz kurzer Belichtung hat die Konzentration der Bromatome einen solchen Wert erreicht, dass sie einander mit merklicher Häufigkeit stossen und sich zu Molekeln vereinigen können. Es ist also in diesem stationären Zustande die Geschwindigkeit

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 416 (1924).

[2]) Amer. Chem. Journ. **20**, 159 (1898). Auch Stuckart, Diss. Göttingen 1916, beobachtete Ähnliches im langwelligen Teil des Lichts der Quecksilberlampe ($\lambda > 300\,\mu\mu$). Bei Zimmertemperatur findet die Vereinigung nur äusserst langsam statt: Pusch, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 336 (1918).

gleich, mit welcher die Bromatome durch das Licht sich bilden, und die, mit der sie sich vereinigen. Die erste Grösse lässt sich ermitteln durch Messung der absorbierten Energie unter der heute wohl nicht mehr anfechtbaren Annahme, dass je Quant eine Brommolekel zerfällt, und so ist es möglich, die ihr gleiche Vereinigungsgeschwindigkeit zu bestimmen.

Es ist klar, dass diese Deutung der photochemischen Reaktion nicht die allein mögliche ist. Man kann sich ohne Bedenken auch vorstellen, dass etwa das Br_2 durch die Lichtabsorption in einen irgendwie reaktionsfähigen Zustand gelangt, etwa dass seine Valenzelektronen auf eine höhere Bahn gehoben werden, und dass dann diese aktivierten Brommolekeln mit dem Wasserstoff reagieren.

Der Versuch erlaubt, zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden: die Abhängigkeit des Umsatzes von der absorbierten Energie und von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer muss eine völlig verschiedene sein in den verschiedenen Fällen. Die Beobachtungen haben ergeben, dass die erste Annahme zutrifft, und dass man aus ihnen tatsächlich die Geschwindigkeit der Vereinigung der Bromatome ableiten kann. So bietet die Bromwasserstoffbildung zum ersten Male die Möglichkeit, in die Kinetik von Reaktionen zwischen Atomen einzudringen.

Versuchsanordnung.

Es sei nun zunächst die Ausführung der Versuche beschrieben. Ihr Prinzip war sehr einfach: Bromdampf und Wasserstoff wurden in passenden Konzentrationen in eine Büchse von Quarzglas eingelassen, die auf konstante Temperaturen zwischen 160° und 218° erwärmt war. Durch ihre planparallelen Wände hindurch wurde das Gemenge eine Zeitlang mit kräftigem parallelem weissem Licht bestrahlt, und nach jeder Bestrahlung wurde mit einem Spektralphotometer die Absorption des Broms gemessen, aus der, nach entsprechender Eichung, die Konzentration derselben, und damit die Reaktionsgeschwindigkeit abgeleitet werden konnte. Die bei der Bestrahlung absorbierte Energie wurde am kalten Gefäss mit einer Thermosäule gemessen, nachdem vorher mit dem optischen Instrument festgestellt war, dass sich in dem in Betracht kommenden Wellenlängengebiet die Absorption nicht merklich mit der Temperatur ändert.

Das Reaktionsgefäss, wie erwähnt eine Büchse von Quarzglas, zylindrisch und mit planparallelen Stirnwänden war 2 cm tief und hatte 6 cm Durchmesser, mit einer Kapillare zur Einführung der Gase,

die am zylindrischen Teil aufsass und gleich danach scharf parallel zur Zylinderachse umgebogen war. Zu seiner Erwärmung stand es in einem besonderen Ofen, der ein Dampfbad für Naphthalin darstellte, einem parallelepipedischen Kasten von 50 cm Länge, 16 cm Höhe und 14 cm Breite, in der Achse durchsetzt durch ein Rohr von reichlich 6 cm innerem Durchmesser. Dieser ganze Kasten aber war horizontal in der Mitte durchgeschnitten, uud die Hälften mit entsprechenden Böden verschlossen. So resultierten zwei Kastenhälften. Jede besass eine elektrische Heizung (die bei der oberen aus zwei im Inneren liegenden Spiralen bestand), und so konnte in jeder Naphthalin unter Rückfluss zum Sieden erhitzt werden.

Der Vorteil dieser Anordnung war der, dass das Reaktionsgefäss durch Abheben der oberen Kastenhälfte sehr leicht zugänglich war — für die Reinigung der Licht durchlassenden Flächen durchaus erforderlich. Dazu war die obere Hälfte mit einer Isolierung von Diatomitsteinen[1]) fest verbunden, während die untere in einem passenden Kasten in Kieselguhr stand.

In dem Heizrohr stand die Quarzbüchse in der Mitte, durch feste Führungsringe gehalten. Für ihre Kapillare befand sich eine Aussparung im oberen Teil des Heizrohrs. Um sie vor Zug und Temperaturschwankungen zu schützen, war das Rohr, je 5 cm von ihren Stirnflächen entfernt, durch je eine Glasscheibe verschlossen.

Diese Anordnung hat sich, wie eine wiederholte Kontrolle mit Thermoelementen ergab, von gelegentlichen kleinen Störungen der Heizung abgesehen, sehr gut bewährt und hat mit befriedigender Konstanz die Temperatur 218° geliefert.

Die später benötigten niedrigen Temperaturen wurden im gleichen Ofen erzielt, indem die beiden Heizungen entsprechend einreguliert wurden, nachdem es sich herausgestellt hatte, dass die Eisenteile des Ofens für ein ursprünglich beabsichtigtes Sieden des Naphthalins unter vermindertem Druck doch nicht dicht genug geschweisst waren.

Zur Belichtung stand links vor dem Ofenrohr auf einer optischen Bank fixiert eine Wolframbogenlampe[2]) mit einer Kondensorlinse. Das so erhaltene parallele Lichtbündel trat durch eine Blende vom Durchmesser des Reaktionsgefässes in das Ofenrohr ein, wobei der Abstand

---

[1]) Einem ganz ausgezeichneten Isoliermaterial, das auch leicht zu bearbeiten ist und in Form von Halbschalen für Rohre, Normalsteinen, Platten von der Firma Grünzweig und Hartmann, Ludwigshafen a. Rh. geliefert wird.

[2]) Die Lampe war uns von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin, freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ihr auch hier herzlich gedankt sei.

zwischen Reaktionsgefäss und Lichtquelle 75 cm betrug. Die Lampe brannte an einer 110 Volt-Batterie mit etwa 65 Volt und mit 1·2 Amp., die durch Widerstände und Drosselspule möglichst konstant gehalten und an einem Präzisionsinstrument abgelesen wurden. Diese Lampe musste natürlich dauernd sehr sorgfältig beobachtet werden, da schon ganz geringe Schwankungen der Batterie unregelmässiges Brennen zur Folge hatten. Sie ist wohl der heikelste Teil der Versuchsanordnung.

Nach jeder Belichtung wurde die Bromkonzentration durch Messung der Absorption ermittelt. Dazu diente ein Königsches Spektrophotometer in der Ausführung von Hildebrand[1]). Bei diesem wird das Licht, das durch das absorbierende Medium geht, nicht von dem Vergleichslicht durch Spiegelung abgetrennt, entstammt vielmehr einer besonderen Beleuchtungslampe, die, mit der Vergleichslampe in Serie geschaltet, bei nicht gar zu grossen Schwankungen der Batterie immer das gleiche Intensitätsverhältnis zu ihr aufweist. Beide Lampen sind bei der gängigen Form des Geräts kleine 2 Volt-Lämpchen. Als Beleuchtungslampe war aber eine solche für uns nicht hinreichend, weil sie ja nur recht weit (70 cm) vom Photometer aufgestellt werden konnte. Nach einigem Probieren erwies sich eine 100-kerzige Lampe für 110 Volt als geeignet. Sie wurde mit der 2 Volt-Lampe (der Vergleichslampe) in Serie geschaltet, neben dieser lag ein kleiner Widerstand, der von den 0·95 Amp. der grossen Lampe nur 0·85 durch die kleine hindurchliess. Der Spannungsabfall des Ganzen wurde an der 110 Volt-Batterie auf 105 Volt gehalten, und zwar genau — obschon Spannungsschwankungen von 2—3 Volt nach beiden Seiten die Helligkeit beider Lampen in ganz gleicher Weise beeinflussten.

Die Beleuchtungslampe konnte mit einer Mattscheibe zwischen die, nun natürlich ausgeschaltete, Belichtungslampe und den Ofen eingeschoben werden, wobei Schienen und Anschlag für eine feste Stellung sorgten.

Die Beziehung zwischen Absorption und Konzentration des Bromdampfes wurde nun in folgender Weise ermittelt. An die Kapillare des Reaktionsgefässes wurde ein Röhrensystem angeschlossen, das enthielt: erstens ein senkrechtes Rohr I von etwa 1 cm Durchmesser und 30 cm Länge und in ihm am Boden ein dünnwandiges Gefässchen, in welches Brom („Brom Kahlbaum“) mit allen Vorsichtsmassregeln im Vakuum eindestilliert war und darüber in Glas eingeschlossen einen Eisenkern, der, durch ein Solenoid bewegt, das Brom-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 349 (1908) geliefert von Schmidt & Haensch, Berlin.

röhrchen zu zertrümmern gestattete; zweitens eine Anzahl Röhrchen II von verschiedenen und genau bekannten Volumen mit kapillaren Stielen, und drittens einige einseitig geschlossene Röhrchen III, die ebenfalls mit kapillaren Stielen angesetzt waren, endlich eine zur Vollmerpumpe führende Leitung.

Das Reaktionsgefäss wurde auf 218° erwärmt, das ganze System gründlich ausgepumpt und gegen die Pumpe abgeschmolzen. Dann wurde das Bromröhrchen im Rohr I zerschlagen und dadurch das ganze mit Brom von einer gewissen Konzentration gefüllt. Sie wurde bestimmt durch Abschmelzen eines der Rohre II, die in Wasser von definierter Temperatur standen, durch Aufnahme seines Inhalts in Jodkaliumlösung und Titration mit Thiosulfat. Daneben wurde nun natürlich die Absorption des Broms bestimmt, und zwar bei vier Wellenlängen in Grün und Grüngelb, wo sie für die verwendeten Dimensionen und Konzentrationen am günstigsten lag.

Dann wurde eins der (kleinen) Röhrchen III stark gekühlt und abgeschmolzen, wodurch die Bromkonzentration herabgesetzt wurde, und in dieser Weise wurden acht Konzentrationen untersucht — mit dem Ergebnis, dass die Beobachtungen dem Beerschen Gesetz so genau folgen, wie das ihre Genauigkeit irgend zulässt. Die Tabelle 1 gibt die Beobachtungen wieder:

$$\varepsilon = \frac{2{\cdot}303}{d \cdot c} \cdot \log \frac{J_0}{J}$$

wo d in cm gemessen ist (das Rohr hatte 2 cm „Länge“) und c in mm *Hg* bei 218°, der Temperatur der Hauptversuche.

Tabelle 1. $\varepsilon \cdot 10^5$.

Br_2	$\lambda = 504\ \mu\mu$	$\lambda = 516\ \mu\mu$	$\lambda = 525\ \mu\mu$	$\lambda = 538\ \mu\mu$
24·2	557	462	389	(255)
46·6	554	462	392	297
60·3	537	491	391	287
72·7	555	477	394	300
90·8	549	488	398	285
110·1	567	468	383	288
136·2	578	463	399	296
150·5	552	486	397	299
Mittel:	556	475	393	293

Die Genauigkeit dieser Messungen ist für die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit durchaus hinreichend. Die folgende Tabelle 2 gibt als Beispiel vom Versuch 1 die Beobachtungen der Bromkonzen-

tration a und ihrer Abnahme x bei drei Wellenlängen und die aus ihnen abgeleiteten Mittelwerte. Mit diesen drei Wellenlängen wurde stets gemessen.

Tabelle 2.

t	525 $\mu\mu$		516 $\mu\mu$		504 $\mu\mu$		Mittel	
	a	x	a	x	a	x	a	x
0	147·9	—	145·4	—	146·7	—	146·7	—
15	131·2	16·7	129·4	16·0	130·9	15·8	130·5	16·2
30	116·2	31·0	114·2	31·2	116·1	30·6	115·5	31·2
45	103·1	44·8	100·5	44·9	104·4	42·3	102·7	44·0
60	94·4	53·5	92·4	53·0	93·3	53·4	93·4	53·3
75	86·0	61·9	84·7	60·7	85·7	61·0	85·5	61·2
100	71·4	76·5	70·8	74·6	71·2	75·5	71·1	75·6
130	56·0	91·9	55·9	89·5	56·4	90·3	56·1	90·6
160	46·9	101·0	46·5	98·9	46·1	100·6	46·5	100·2
190	37·9	110·0	37·3	108·1	36·8	109·9	37·3	109·4

Ein Teil der Versuche ist bei tieferen Temperaturen ausgeführt worden, und die Messungen der absorbierten Strahlung der Belichtungslampe konnten gar nur bei Zimmertemperatur gemacht werden. Daher war es äusserst wichtig, festzustellen, ob und inwieweit sich die Absorption mit der Temperatur ändert. Das wurde bei zwei Bromkonzentrationen ausgeführt, die auf 218° bezogen 159·7 und 50·3 mm *Hg* entsprachen.

Die Zunahme der Absorption bei 218° gegen die bei 20° betrug in Prozenten:

Tabelle 3.

Br_2	$\lambda = 578\ \mu\mu$ %	$\lambda = 555\ \mu\mu$ %	$\lambda = 535\ \mu\mu$ %	$\lambda = 516\ \mu\mu$ %	$\lambda = 500\ \mu\mu$ %
159·7	21·9	14·4	5·7	1·0	1·3
50·3	24·4	15·7	5·0	4·0	0·9

Die Messungen der Absorption bei den eigentlichen Versuchen sind mit den Wellenlängen 525, 516 und 504 $\mu\mu$ ausgeführt worden: hier ist die Veränderlichkeit der Absorption mit der Temperatur so klein, dass zwischen 218° und 160° praktisch gar kein Unterschied ist.

Wie es unter 500 $\mu\mu$ steht, konnte mit unserer Anordnung nicht festgestellt werden, weil das Photometer dafür nicht lichtstark genug war. Nach dem Gang der Tabelle 3 ist anzunehmen, dass der Tempera-

tureinfluss zwischen 500 und 400 $\mu\mu$ sehr klein ist, und dass es deshalb statthaft ist, die bei Zimmertemperatur mit der Thermosäule gemessenen Absorptionen des Broms — deren Schwerpunkt in der Gegend von 430 $\mu\mu$ liegt — auch als für 218° gültig anzusehen. Hierin liegt natürlich eine gewisse Unsicherheit, auf die wir unten zurückkommen wollen. Ohne sehr erhebliche Mehrarbeit — und Mehrkosten — liess sie sich aber nicht beheben, und gross ist sie sicherlich nicht.

Diese Messungen der bei den Belichtungen absorbierten Lichtenergie wurden nun im einzelnen in folgender Weise ausgeführt: Wie schon erwähnt, diente zur Belichtung das weisse Licht der Wolframbogenlampe. Spektral zerlegtes wäre zu schwach gewesen, und auch mehrfache Versuche, mit Filtern mässig umfängliche Wellenlängenbezirke herauszufiltrieren, führten immer zu einer zu starken Schwächung des Lichts. So wurden alle Versuche im weissen Licht ausgeführt, und nur für die Absorptionsmessungen wurden die vom Brom nicht absorbierbaren langwelligsten Strahlen mit einer Lösung von Alkaliblau weggenommen.

Natürlich erhält man so für die Schwingungszahl und die Grösse des Quants nur einen mittleren Wert — für den der aus der Wellenlänge 430 $\mu\mu$ sich ergebende benutzt wurde —, aber im übrigen ist die Benutzung des weissen Lichts unbedenklich, und was hier an Unsicherheit hereingebracht wird, das wird reichlich aufgewogen durch die erhöhte Sicherheit, die man infolge schnelleren Arbeitens, vermehrter Versuche und grösserer Umsätze gewinnt.

Die Thermosäule für diese Messungen war so gebaut, dass sie in den, natürlich ungeheizten, Ofen hinter das Reaktionsgefäss eingeführt werden konnte, wo sie geschützt war vor Luftzug und Temperaturschwankungen der Umgebung. Ein Hartgummiring vom Durchmesser des Reaktionsgefässes, der, ihn vorn und hinten um 5 mm überragend, über einen zylindrischen Messingblock gezogen war, war mit 48 gleichmässig verteilten Eisen-Konstantan-Thermoelementen bespannt; die vorderen Lötstellen waren mit Schellack überzogen und dann mit einer platinierten Platinfolie beklebt. Das ganze war schliesslich in eine dünne Pappbüchse eingeschlossen. Die Eichung dieser Säule erfolgte mit der Hefnerlampe.

Da bei aperiodischer Schwingung des Galvanometers der Endpunkt des Ausschlages erst nach 30 bis 45 Minuten erreicht wurde, war diese sonst übliche Art der Schaltung nicht zu brauchen. Die Messungen wurden nun nach folgendem Verfahren durchgeführt, das sich sehr gut bewährt hat:

Das Galvanometer wurde ohne Nebenschluss, so dass es ungedämpft schwingen konnte, mit dem nötigen Vorschaltwiderstand direkt an die Thermosäule gelegt. Als Mass für die Grösse der auffallenden Strahlungsenergie wurde der erste Ausschlag des Instrumentes, der Abstand des ersten Umkehrungspunktes vom Nullpunkt genommen; die Schwingungsdauer bis dahin betrug etwa 10 Sekunden. Eine Eichung des Galvanometers zur Feststellung der Abhängigkeit des ersten Ausschlages von der Stromstärke erfolgte derart, dass die Ausschläge bei einer konstanten Stromquelle nach Einschalten verschiedener bekannter Widerstände verglichen wurden. Beim Variieren der Ausschläge von 90 auf 20 der abgelesenen Skalenteile ergab sich annähernde Proportionalität zwischen Stromstärke und Ausschlag. Beim weiteren Herabgehen mit der Stromstärke nahm die Grösse des Ausschlages allmählich weniger stark ab als die Stromstärke, wohl deshalb, weil die Trägheit des Instrumentes dann immer mehr fühlbar wird. Nach einer aus den erhaltenen Werten aufgetragenen Kurve wurden die späteren Beobachtungen korrigiert.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen — es wurde aus je 4 bis 6 Beobachtungen das Mittel genommen — war ganz besonders gut; die grösste Abweichung unter den einzelnen Beobachtungen betrug etwa 0·4%. Ein weiterer Vorteil dieses Messverfahrens neben der Exaktheit und schnellen Durchführbarkeit der Messung besteht darin, dass der Nullpunkt nur einmal unmittelbar von jeder Bestrahlung bestimmt zu werden braucht. Es empfiehlt sich, nach der ersten Umkehrung und Unterbrechung der Bestrahlung das Galvanometer kurz zu schliessen, so dass das jetzt gedämpft schwingende Instrument sich schneller auf 0 einstellt.

Der Ausschlag des Galvanometers bei Belichtung mit der Hefnerlampe betrug 6·2 Skalenteile; der Abstand der Lampe von der Thermosäule 45 cm, die belichtete Fläche der Thermosäule 15·21 qcm:

$$1 \text{ Skalenteil} = \frac{2{\cdot}25 \cdot 15{\cdot}21}{0{\cdot}203 \cdot 6{\cdot}2} \cdot 10^{-5} \text{ cal./sec}$$

$$= 2{\cdot}73 \cdot 10^{-4} \text{ cal./sec} = 1{\cdot}14 \cdot 10^{4} \text{ Erg./sec.}$$

Das Verhältnis der belichteten Fläche des Reaktionsgefässes zur Fläche der Thermosäule war 24·5 : 15·2; die gemessenen Ausschläge mussten also noch mit dem Faktor 1·61 multipliziert werden. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt: in der ersten senkrechten Spalte die Bromkonzentration in mm *Hg* bei 218°, in Spalte 2 die Ausschläge s, in der letzten Spalte $s_0 - s$; s_0 bedeutet den Ausschlag bei leerem Reaktionsgefäss = 135·1 Skalenteile.

Tabelle 4.

Br_2	s	$s_0 - s$
189·6	119·5	15·6
167·8	120·8	14·3
135·3	122·5	12·6
113·6	124·1	11·0
93·8	125·7	9·4
75·8	127·5	7·6
50·0	129·6	5·5
29·7	131·6	3·5

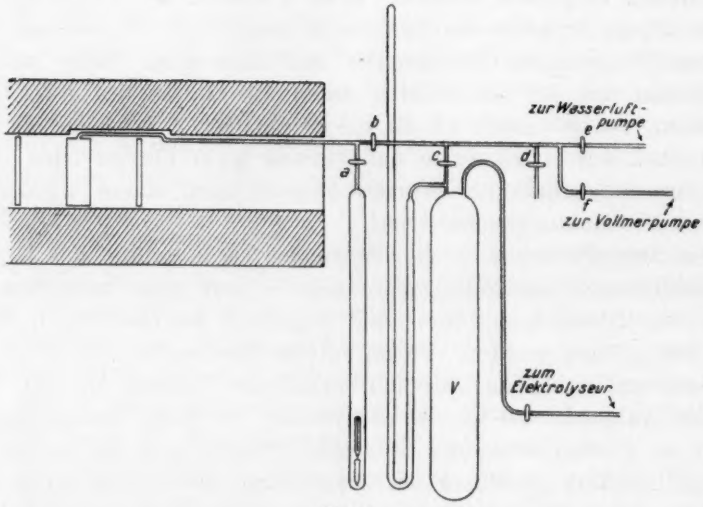


Fig. 1.

Aus der Kurve, die sich aus der graphischen Auftragung der Werte von Br_2 und $s_0 - s$ ergibt, lässt sich für jede Bromkonzentration die Absorption $s_0 - s$ entnehmen; $s_0 - s$ multipliziert mit $1{\cdot}14 \cdot 10^4$ Erg./sec ergibt dann die absolute Grösse E der vom Brom absorbierten Energie in Erg., oder durch $h\nu$ dividiert in Energiequanten

$$\frac{E}{h\nu} = \frac{(s_0 - s) \cdot 1{\cdot}14 \cdot 10^4}{6{\cdot}55 \cdot 6{\cdot}98 \cdot 10^{-13}} = (s_0 - s) \cdot 2{\cdot}49 \cdot 10^{15} \text{ Quanten/sec.}$$

Endlich noch ein paar Worte über die Füllung des Reaktionsgefässes und die Ausführung der Belichtungsversuche. Hierfür war an die Kapillare des Reaktionsgefässes ein Röhrensystem angeschlossen, das, wie die ganz schematische Fig. 1 zeigt, folgendes aufwies:

Der Hahn a führte zum Vorratsgefäss für flüssiges Brom, b schloss die übrigen Leitungen ab, c das Vorratsgefäss für Wasserstoff, e eine

Leitung zur Wasserluftpumpe, *f* eine solche zur Vollmerpumpe. Das Bromgefäss war ein 1 cm weites Glasrohr, das am Boden ein Bromkügelchen enthielt (wie oben S. 213 Rohr I für die Bestimmung der Absorption, nur wesentlich grösser) und darüber den glasumhüllten Eisenkern, um es nach Evakuieren des Ganzen zu zerschlagen. Für den Wasserstoff, der elektrolytisch aus Kalilauge entwickelt und mit Palladiumasbest und Schwefelsäure von Sauerstoff und Wasserdampf befreit wurde, war ein grösseres Vorratsgefäss *v* mit Quecksilbermanometer vorgesehen. Durch *d* konnte für einige Versuche Sauerstoff, für andere Wasserdampf eingeführt werden.

Die Füllung vollzog sich so, dass zunächst mit der Wasserluftpumpe, dann mit der Quecksilberpumpe das Reaktionsgefäss evakuiert wurde. Dann wurde das Bromgefäss temperiert, so dass der Bromdampfdruck die gewünschte Höhe hatte, und der Wasserstoff im Gefäss *v* auf den für Brom + Wasserstoff gewünschten Druck gebracht. Durch Öffnen von *a* füllte sich jetzt das Reaktionsgefäss mit Brom, durch das Öffnen von *b* und *c* strömte Wasserstoff ein. Der Gesamtdruck konnte am Quecksilbermanometer mit aller Schärfe abgelesen werden, der des Broms ergab sich aus der Absorptionsmessung und der des Wasserstoffs dann als Differenz beider.

Einige Schwierigkeiten bereiteten die Hähne, insbesondere der dauernd mit Brom in Berührung stehende *a*. Die Reaktion ist ja im Dunkeln nicht empfindlich gegen spurenhafte Verunreinigungen, hier aber zeigte es es sich, dass frisch gefettete Hähne zunächst Reaktionsgeschwindigkeiten ergaben, die erst allmählich sich auf einen konstanten Endwert erhoben. Versuche, das Hahnfett zu bromieren in ähnlicher Weise, wie das Chlorieren zum Erfolg geführt hatte[1]), lieferten nicht schmierfähige Produkte, fettlose Membranventile aus Messing mit Stahlkonus[2]) wurden vom Brom angegriffen. Schliesslich wurden wieder Fetthähne verwandt, die nach einigen Versuchen konstante und reproduzierbare Werte ergaben.

Dass diese störungsfrei waren, konnte dann noch besonders nachgewiesen werden dadurch, dass einige Versuche mit Ausschluss von Fetthähnen die gleichen Geschwindigkeiten lieferten. Sie wurden folgendermassen ausgeführt:

Für *b* war ein Membranventil aus Messing eingebaut, das hier unbedenklich verwandt werden konnte, da es nur sehr kurze Zeit mit Brom in Berührung kam. An Stelle von *a* war ein an der anderen

[1]) Bodenstein und Dux, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 297 (1910).

[2]) Nach Art der Platinventile von Bodenstein und Dux (loc. cit.).

Seite zugeschmolzenes Kapillarrohr angeblasen, an dem sich senkrecht nach unten eine Anzahl unten geschlossener 15 cm langer Rohre mit je einem kleinen mit Brom gefüllten Glaskügelchen befanden. Nach Auspumpen der Apparatur einschliesslich dieses Rohrsystems wurde das Ventil b geschlossen, der Wasserstoffdruck wie üblich eingestellt und ein Bromkügelchen durch den sich darüber befindenden Eisenkern zertrümmert. Nachdem R mit Bromgas gefüllt war, wurde das betreffende Bromrohr abgeschmolzen und dann b geöffnet. Der Wasserstoff strömte nach R und drückte das Bromgas in dem Kapillarrohr usw. zurück. Ehe dieses in der Kapillare durch den Wasserstoff hindurch in das Reaktionsgefäss hineindiffundiert sein konnte, war die Messung ausgeführt.

Ergebnisse der Versuche.

Die Vereinigung von Brom und Wasserstoff vollzieht sich unter den angewandten Bedingungen in allen Einzelheiten so, wie nach der oben S. 210 skizzierten Deutung der Umsetzung zu erwarten ist. Es sind also die einzelnen Vorgänge:

1. $Br_2 + h\nu = 2\,Br$ [1]).
2. $Br + H_2 = HBr + H.$
3. $H + Br_2 = HBr + Br.$
4. $H + HBr = H_2 + Br.$
6. $Br + Br = Br_2.$

Das führt, wenn die Zahl der je Sekunde und ccm absorbierten Quanten a beträgt, und $k_1 \ldots$ die Konstanten [2]) der einzelnen Reaktionen sind, zu folgenden Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\text{I.} \quad +\frac{d[Br]}{dt} = 2a + k_3[H]\cdot[Br_2] + k_4[H]\cdot[HBr].$$

$$\text{II.} \quad -\frac{d[Br]}{dt} = k_2[Br][H_2] + 2k_6[Br]^2.$$

---

[1]) Hierneben ist die Geschwindigkeit der freiwilligen Reaktion $Br_2 = 2\,Br$ unerheblich. Wäre das nicht der Fall, so müsste auch die Reaktion $2\,Br = Br_2$ sich mit erheblicher Geschwindigkeit vollziehen: das normale Dunkelgleichgewicht des Bromzerfalls wäre eingestellt und eine Vermehrung der Konzentration der Bromatome in irgend erheblichem Ausmass, d. h. eine erhebliche Beschleunigung der Reaktion durch Belichtung wäre unmöglich.

[2]) Ob diese k, insbesondere k_6, als Konstante angesehen werden dürfen, ist heute nicht mehr sicher. Wir nehmen es hier zunächst an und wollen diese Frage weiter unten diskutieren.

$$\text{III.} \quad +\frac{dH}{dt} = k_2\,[Br]\,[H_2].$$

$$\text{IV.} \quad -\frac{dH}{dt} = k_3\,[H]\,[Br_2] + k_4\,[H]\,[HBr].$$

Die rechten Seiten der Gleichungen I bis IV können paarweise gleich gesetzt werden[1]):

I. und II. $2a + k_3\,[H]\cdot[Br_2] + k_4\,[H]\cdot[HBr] = k_2\,[Br]\,[H_2] + 2\,k_6\,[Br]^2.$

III. und IV. $k_3\,[H]\cdot[Br_2] + k_4\,[H]\cdot[HBr] = k_2\,[Br]\,[H_2].$

Eine Subtraktion ergibt zunächst

$$2a = 2\,k_6\,[Br]^2 \quad \text{und damit} \quad [Br] = \sqrt{\frac{a}{k_6}}$$

und wenn dies in Gleichung (III und IV) eingesetzt wird

$$[H] = \frac{k_2\,[H_2]\cdot\sqrt{\frac{a}{k_6}}}{k_3\,[Br_2] + k_4\,[HBr]}.$$

Die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffbildung ist nun

$$+\frac{d[HBr]}{dt} = k_2\,[Br]\cdot[H_2] + k_3\,[H]\cdot[Br_2] - k_4\,[H]\cdot[HBr]$$

und das liefert nach Einsetzen der Werte für $[Br]$ und $[H]$

$$+\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2\,k_2\,[H_2]\cdot\sqrt{\frac{a}{k_6}}}{1 + \frac{k_4\,[HBr]}{k_3\,[Br_2]}}$$

eine Gleichung, welche mit der von Lind für die Dunkelreaktion beobachteten und von den drei Forschern gedeuteten identisch ist, nur dass die Konzentration des Br nicht mehr durch das Dunkelgleichgewicht als $\sqrt{[Br_2]\cdot\frac{k_1}{k_6}}$ bestimmt ist, sondern als $\sqrt{\frac{a}{k_6}}$.

[1]) Ich bin gelegentlich der Tatsache begegnet, dass der Grund hierfür unklar erscheint. Er lässt sich wohl am einfachsten so ausdrücken: die Geschwindigkeiten, mit welcher die kurzlebigen Atome reagieren, sind sehr gross gegenüber denen, die wir an der Gesamtreaktion beobachten. Infolgedessen herrscht in jedem Augenblick zwischen ihrer Entstehung $\left(+\frac{d[Br]}{dt}\right)$ und ihrem Verschwinden $\left(-\frac{d[Br]}{dt}\right)$ ein stationärer Zustand, genau so, wie uns das für das dynamische chemische Gleichgewicht selbstverständlich ist, auch dann, wenn seine Teilnehmer in langsamen Reaktionen verschwinden oder gebildet werden.

Für die Berechnung der Versuche haben wir zunächst alle Konstanten zusammengefasst. Dabei ist für die Zahl der absorbierten Quanten die Zahl der ihr proportionalen Zahl Skalenteile des Galvanometers gesetzt worden, $a = k_0 Sk$. Das Verhältnis $\frac{k_4}{k_3}$ ist nach den Messungen von Lind $= 1/5$, wenn die Konzentration des Bromwasserstoffs in der Einheit ($2\,HBr$), die dem Br_2 und H_2 äquivalent ist, gemessen wird[1]), daher $= 1/10$, wenn wir sie auf die halb so grosse Einheit (HBr) beziehen. Das liefert dann:

$$+\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k \cdot [H_2] \cdot \sqrt{Sk}}{1 + \frac{[HBr]}{10[Br_2]}},$$

wo $k = 2k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_0}{k_6}}$ ist.

Als Zahleneinheit ist die Minute benutzt, und die Berechnungen sind durchweg „von Punkt zu Punkt" mit endlichem $\frac{\Delta x}{\Delta t}$, mit mittleren Konzentrationen und mit den (für Brom) aus der Kurve abgelesenen Absorptionen ausgeführt worden.

Unsere Hauptversuche sind bei 218° gemacht worden. Von ihnen sei zunächst einer zur Veranschaulichung ausführlich mitgeteilt in Tabelle 5, die keiner weiteren Erläuterung bedarf.

Von den übrigen bei dieser Temperatur ausgeführten Versuchen sollen nur einige besonderer Art näher mitgeteilt werden, so Versuch 19, bei dem nach Verbrauch von 34·5 mm Brom Wasserstoff bis zur Wiedererreichung seines Anfangsdrucks zugesetzt wurde, so dass seine Fortsetzung 19b mit einer anfänglichen und im weiteren Verlauf recht erheblichen Konzentration von Bromwasserstoff durchgeführt wurde.

[1]) Es ist nicht sicher, dass dies Verhältnis temperaturunabhängig ist. Linds Messungen von 302° bis 228° liessen sich mit unverändertem $\frac{k_4}{k_3}$ gut darstellen; so war anzunehmen, dass das auch noch bis 160°, unserer niedrigsten Temperatur, statthaft sein würde. Der Erfolg bestätigt die Vermutung, aber das kann nicht als Beweis für eine exakte Temperaturunabhängigkeit von $\frac{k_4}{k_3}$ genommen werden, weil gegenüber der immerhin mässigen Veränderlichkeit des Gliedes $1 + \frac{k_4[HBr]}{k_3[Br_2]}$ (im Höchstfalle 1·01 bis 1·81, Versuch 19) die Messungen nicht genau genug sind zur Entscheidung. Immerhin kann gesagt werden, dass die Abhängigkeit nicht gross sein kann; $\frac{k_4}{k_3}$ kann nicht wohl grösser als 20 oder kleiner als 6 werden. Wir denken, diese für die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht unwichtige Frage (siehe Herzfeld, loc. cit.) durch besondere Versuche prüfen zu können.

Tabelle 5.

t	Br_2	Δt	ΔBr_2	$Br_2 m$	$H_2 m$	$HBr m$	Sk	$k \cdot 10^5$
0	146·7							
		15	16·2	138·6	298·2	16·2	12·6	208
15	130·5							
		15	15·0	123·0	282·6	47·4	11·7	215
30	115·5							
		15	12·8	109·1	268·7	75·2	10·4	210
45	102·7							
		15	9·3	98·0	257·6	97·4	9·55	171
60	93·4							
		15	7·9	89·4	249·0	114·6	8·85	160
75	85·5							
		25	14·4	78·3	237·9	136·8	7·95	202
100	71·1							
		30	15·0	63·6	223·2	166·2	6·75	218
130	56·1							
		30	9·6	51·3	210·9	190·8	5·65	175
160	46·5							
		30	9·2	41·9	201·5	209·6	4·75	205
190	37·3							

Mittel: 196

Tabelle 6. Versuch 19.

a) $H_2 = 507{\cdot}0$.

t	Br_2	HBr	$k \cdot 10^5$
0	136·5	0	203
10	119·2	34·6	258
20	102·2	69·0	

Mittel: 210

b) $H_2 = 507{\cdot}2$.

t	Br_2	HBr	$k \cdot 10^5$
0	102·2	69·0	227
10	86·5	100·4	223
20	74·2	125·0	209
40	53·5	166·4	174
70	32·2	209·0	173
100	22·0	229·4	

Bei zwei Versuchen 25 und 26 wurden die Fetthähne vollkommen vermieden (siehe oben S. 219). Sie verliefen vollkommen wie die analogen mit gefetteten Hähnen ausgeführten Versuche 10 und 2.

Tabelle 7.

Nr. 25. $H_2 = 438{\cdot}6$			Nr. 10. $H_2 = 446{\cdot}2$			Nr. 26. $H_2 = 310{\cdot}1$			Nr. 2. $H_2 = 309{\cdot}4$		
t	Br_2	$k \cdot 10^5$	t	Br_2	$k \cdot 10^5$	t	Br_2	$k \cdot 10^5$	t	Br_2	$k \cdot 10^5$
0	136·4	183	0	138·8	207	0	152·9	187	0	148·1	219
15	116·5	190	10	123·0	197	15	137·7	180	15	131·0	194
30	98·6	170	20	109·8	156	25	128·4	180	30	116·8	170
50	81·5	150	40	91·3	155	40	116·5	166	60	96·3	185
80	61·0	177	60	75·8	176	70	97·0	200	90	77·6	190
100	49·2	164	90	55·0	158	90	83·9	176	120	62·7	184
120	40·1		130	36·9		110	73·9	177	160	47·5	184
						150	57·1	189	200	36·7	
						210	38·5				
Mittel: 172			Mittel: 176			Mittel: 181			Mittel: 189		

Endlich sind einige Messungsreihen vorgenommen worden, welche die Einflusslosigkeit von Wasserdampf und Sauerstoff auch für die photochemische Reaktion erweisen.

Tabelle 8.

Nr. 20. $H_2 = 298{\cdot}1$. $O_2 = 10{\cdot}0$			Nr. 21. $H_2 = 312{\cdot}4$ $O_2 = 22{\cdot}0$			Nr. 22. $H_2 = 313{\cdot}4$. $O_2 = 0{\cdot}0$		
t	Br_2	$k \cdot 10^5$	t	Br_2	$k \cdot 10^5$	t	Br_2	$k \cdot 10^5$
0	107·9	247	0	125·6	202	0	132·1	219
10	96·6	174	10	115·5	211	15	116·1	209
20	89·3	215	30	95·9	213	30	101·7	203
40	73·5	185	50	79·9	174	60	78·5	163
70	57·0	130	80	63·8	205	100	57·2	226
90	50·6	177	110	49·3	175	150	35·4	
120	39·6		150	34·2				
	Mittel: 188			Mittel: 197			Mittel: 204	

Tabelle 9.

Nr. 23. $H_2 = 451{\cdot}9$. $H_2O = 13{\cdot}5$.			Nr. 24. $H_2 = 448{\cdot}5$ $H_2O = 0{\cdot}0$.		
t	Br_2	$k \cdot 10^5$	t	Br_2	$k \cdot 10^5$
0	119·6	215	0	125·5	207
15	97·0	197	10	120·4	216
30	79·6	223	20	96·3	145
50	58·1	191	30	87·6	186
65	47·5	210	45	73·1	192
80	38·3	167	60	59·9	210
100	30·4		80	45·0	
	Mittel: 200			Mittel: 193	

Die übrigen bei 218° gemachten Versuche vereinigt summarisch

Tabelle 10.

Nr.	H_2	Br_2 Anfang	Br_2 Ende	$k \cdot 10^5$
3	312·2	114·3	34·7	212
4	310·9	186·9	40·7	162
5	310·4	103·1	26·3	232
6	309·8	79·7	26·3	226
7	507·5	107·5	28·1	271
	510·2	186·8	37·8	169
9	556·0	147·0	27·8	202
11	417·5	107·0	30·0	200
12	417·2	106·8	30·6	204
13	356·4	142·1	67·3	194
14	402·4	111·6	38·2	191
15	236·7	120·3	33·4	220
16	175·5	121·3	37·4	226
17	131·7	143·8	90·3	201
18	62·5	143·4	118·9	178

Das Mittel aller Messungen bei 218° ist $k \cdot 10^5 = 200$.

Die Tabellen zeigen, dass der gemachte Ansatz die Messungen sehr befriedigend wiedergibt. Dass hier und da ein einzelner k-Wert stark herausfällt, kann gar nicht überraschen; wenn zwei benachbarte Bestimmungen von $[Br_2]$ mässige Fehler aufweisen, machen sich die für ihre Differenz, sobald sie entgegengesetzte Richtung haben, sehr stark bemerkbar. Gelegentlich aber fällt auch mal ein ganzer Versuch heraus, nach oben oder nach unten. Der Grund dafür liegt unzweifelhaft in der Schwierigkeit einer völlig konstanten Belichtung. Der Lampenstrom konnte nur nach den Angaben des, allerdings sehr präzisen, Amperemeters einreguliert werden, aber kaum merkliche Schwankungen des Stroms gaben eben schon erhebliche Schwankungen der Lichtstärke. Auf dieselbe Ursache dürfte auch das gelegentliche mässige Sinken der k-Werte am Ende der einzelnen Versuchsreihen zurückzuführen sein.

Kurz, diese kleinen Abweichungen sind die unvermeidlichen Versuchsfehler: die Reaktion folgt der angewandten Gleichung.

Ein Vergleich der eingangs zitierten Beobachtungen von L. Pusch und von Kastle und Beatty ergibt, dass die Temperaturempfindlichkeit der Reaktion sehr erheblich sein muss. Wir haben sie durch einige Messungen bei 194°, 183°, 174° und 160° zahlenmässig festgelegt; diese sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, summarisch, da die einzelnen Messungen gegenüber den Versuchen bei 218° nichts Neues ergeben.

Tabelle 11.

Nr.	T	H_2	Br_2 Anfang	Br_2 Ende	$k \cdot 10^5$	k Mittel
27	467	490·3	140·2	38·8	104	105
28	467	387·2	140·8	54·6	104	
29	467	293·7	139·8	47·8	108	
30	456	482·9	137·1	49·1	65	65
31	456	389·3	136·2	87·3	64	
32	456	336·6	137·4	60·2	64	
33	456	285·1	135·9	64·9	67	
34	447	375·1	133·9	73·6	34	36
35	447	474·0	134·5	53·0	38	
36	433	456·3	128·2	80·1	20	20

Diese starke Temperaturempfindlichkeit (Vermehrung auf das 1·5-fache für 10°) kann nun quantitativ abgeleitet werden aus dem benutzten Reaktionschema.

Der Temperaturkoeffizient der Dunkelreaktion ist nahe 2 für 10°. Er setzt sich zusammen aus dem der Grösse k_2 und dem des Gleichgewichts der Bromdissoziation:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \cdot \frac{[H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4 [HBr]}{k_3 [Br_2]}}.$$

k_2 ist die Konstante einer gewöhnlichen bimolekularen Reaktion, bei der nur ein kleiner, stark temperaturabhängiger Bruchteil aller Zusammenstösse zum Umsatz führt. Hier hat Herzfeld (loc. cit.) aus Linds Messungen abgeleitet, dass k_2 darstellbar ist durch

$$\log k_2 = \text{const.} - \frac{3560}{T}.$$

Aber diese Gleichung setzt eine theoretisch abgeleitete Temperaturabhängigkeit der Bromdissoziation voraus, die zwar recht nahe, aber nicht ganz den experimentellen Messungen entspricht[1]). Wir wollen daher lieber diese Messungen benutzen, um sie mit denen von Lind zu kombinieren.

Diese letzteren sind dargestellt durch

$$\frac{d[2\,HBr]}{dt} = k_{\text{Lind}} \cdot \frac{[H_2] \cdot \sqrt{[Br_2]}}{5 + \frac{[2\,HBr]}{[Br_2]}},$$

das ist identisch mit

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2\,k_{\text{Lind}}}{5} \cdot \frac{[H_2] \cdot \sqrt{[Br_2]}}{1 + \frac{[HBr]}{10\,[Br_2]}},$$

und das wieder ist gleich der oben gegebenen Gleichung. Es ist also

$$\frac{2\,k_{\text{Lind}}}{5} = 2\,k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} = 2\,k_2 \sqrt{K} \quad \text{oder} \quad \frac{k_{\text{Lind}}}{5} = k_2 \sqrt{K}.$$

Wir erhalten daher, wenn wir k_{Lind} durch eine der Gleichgewichtsformel angepasste Gleichung darstellen, folgendes:

---

[1]) Bodenstein und Cramer, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 327 (1916).

$$\text{I:}\quad {}^1/_2 \log K = -\frac{5050}{T} + 0{\cdot}375 \log T - 0{\cdot}0002045\, T + 2{\cdot}36 \cdot 10^{-8}\, T^2 - 0{\cdot}683\ ^1),$$

$$\text{II:}\quad \log k_{\text{Lind}} = -\frac{8909}{T} + 0{\cdot}375 \log T - 0{\cdot}0002045\, T + 2{\cdot}36 \cdot 10^{-8}\, T^2 + 13{\cdot}878\ ^2).$$

$$\text{II} - \text{I} - \log 5:\quad \log k_2 = -\frac{3859}{T} + 13{\cdot}862\ ^3).$$

Die Gleichung II gibt in der Tat die Messungen von Lind befriedigend wieder, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 12.

T	$\log k_{\text{Lind}}$ ber.	$\log k_{\text{Lind}}$ gef.	ber. — gef.
574·3	— 0·709	— 0·671	— 0·038
550·5	— 1·382	— 1·402	+ 0·020
524·4	— 2·192	— 2·188	— 0·004
498·7	— 3·071	— 3·092	+ 0·021

Für unsere Reaktion haben wir nun

$$k = 2\, k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_0}{k_6}}.$$

k_0 ist konstant; k_6 nehmen wir als Stosszahl[3]) und setzen es daher proportional $\sqrt{T}$. Dann wird

$$\log k = \text{const.} - \frac{3859}{T} - \frac{1}{4} \log T$$

oder, da dies letztere sich in unserem engen Temperaturgebiet praktisch nicht ändert:

$$\log k = \text{const.}' - \frac{3859}{T}$$

und diese Gleichung gibt mit const.$' = 5{\cdot}229$ unsere Beobachtungen ausgezeichnet wieder:

[1]) K_c für die Konzentrationseinheit Mole/ccm.
[2]) Für Konzentrationen in Mole/ccm und Zeit in Sekunden.
[3]) Vgl. die Anmerkung 2, S. 220.

Tabelle 13.

T	$\log k$ ber.	$\log k$ gef.	ber. — gef.
491	— 2·630	— 2·690	+ 0·060
467	— 3·035	— 2·983	— 0·052
456	— 3·232	— 3·190	— 0·042
447	— 3·405	— 3·425	+ 0·020
433	— 3·684	— 3·699	+ 0·015

Der Temperaturkoeffizient der photochemischen Umsetzung lässt sich also aus dem der Dunkelreaktion mit vorzüglichem Anschluss an die Versuche ableiten: gewiss eine sehr starke Stütze für die Berechtigung der benutzten Auffassung des Vorgangs.

Nach alledem kann nicht bezweifelt werden, dass die benutzten Annahmen die einzelnen Stadien unserer Umsetzung richtig darstellen. Wir haben daher in der Bromwasserstoffbildung eine Reaktion, bei welcher die Belichtung unzweifelhaft in dem Sinne wirkt, dass sie die Konzentration des für die Geschwindigkeit bestimmenden Stoffes, der Bromatome vermehrt, bei der aber im übrigen der Mechanismus der Dunkelreaktion auch im Licht völlig erhalten bleibt.

Und es kann auch nicht bezweifelt werden, dass ausschliesslich die benutzten Annahmen den Vorgang richtig beschreiben. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Quadratwurzel der absorbierten Energie und vom Wasserstoff, die Hemmung durch Bromwasserstoff sind sicherlich nicht in irgendwelcher anderen Deutung unterzubringen.

Dann erlauben aber unsere Messungen weiter, worauf schon oben hingewiesen wurde, Schlüsse zu ziehen auf die Geschwindigkeit der Vereinigung der Bromatome zur Molekel. Am anschaulichsten wohl in folgender Weise:

Die Bromwasserstoffbildung verbraucht die Bromatome nicht, infolge der eigenartigen Reaktionsfolge, bei der für jedes mit H_2 reagierende Bromatom durch das entstandene Wasserstoffatom ein neues aus Br_2 oder HBr in Freiheit gesetzt wird. Die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffbildung kann daher gerade wie irgendeine physikalische Eigenschaft als Mass für die Konzentration der Bromatome dienen, wie die Dampfdichte beim Gleichgewicht $N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$ oder die Leitfähigkeit für die elektrolytische Dissoziation. Und wir können die Beziehung zwischen beiden Grössen ermitteln aus der Dunkelreaktion, wo wir aus dem Dissoziationsgleichgewicht und der Br_2-Konzentration die in irgendeinem Versuch vorhandene Br-Konzentration ermitteln können.

Wir können daher für jeden unserer Versuche aus dem der vorhandenen Konzentration von Br_2 entsprechenden Dunkelgleichgewicht und dem Verhältnis der Geschwindigkeit im Licht zu der im Dunkeln (natürlich für gleiche $[Br_2]$, $[H_2]$ und $[HBr]$) die Konzentration des Br im Licht bestimmen:

$$[Br]_{\text{Licht}} = [Br]_{\text{dunkel}} \cdot \frac{\text{Geschw. Licht}}{\text{Geschw. dunkel}} = \sqrt{K[Br_2]} \cdot \frac{\text{Geschw. Licht}}{\text{Geschw. dunkel}}.$$

Diese Konzentration von Br wird nun dadurch aufrecht erhalten, dass durch die absorbierten Quanten neue Bromatome erzeugt werden, während ebenso viele sich zu Molekeln vereinigen.

Wir können also die Zahl der je ccm und Sekunde absorbierten Quanten der Zahl der gebildeten Brommolekeln gleichsetzen. Andererseits können wir aus der uns bekannten Konzentration von Br berechnen, wieviel Zusammenstösse statthaben und können nun ermitteln, wieviel von diesen zum Erfolg führen.

In dieser Weise liefert etwa die erste Messung des Versuchs 21 [1]) folgende Daten:

11·65 *Sk.* werden in 49 ccm absorbiert. Das entspricht

$$\frac{11{\cdot}65 \cdot 2{\cdot}49 \cdot 10^{15}}{49 \cdot 6{\cdot}07 \cdot 10^{23}} = 9{\cdot}73 \cdot 10^{-10} \text{ Mole } Br_2,$$

die je ccm und Sekunden zerfallen.

Die Konzentration des Br im Dunkelgleichgewicht wäre bei 124·1 mm Br_2

$$1{\cdot}78 \cdot 10^{-13} \text{ Mole } Br/\text{ccm}.$$

Die Geschwindigkeit im Licht entspricht einer Bildung von

$$1{\cdot}16 \cdot 10^{-9} \text{ Molen } HBr/\text{ccm} \cdot \text{sec},$$

die im Dunkeln — indem ein Versuch von Lind 301·3°, Tabelle 8, Reihe 2, erste Messung mit dem für 218° extrapolierten k und mit $\sqrt{[Br_2]_1 : [Br_2]_2} \cdot ([H_2]_1 : [H_2]_2)$ umgerechnet wird —

$$3{\cdot}76 \cdot 10^{-12} \text{ Mole } HBr/\text{ccm} \cdot \text{sec}.$$

Damit wird die $[Br]$ im Licht

$$1{\cdot}78 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{1{\cdot}16 \cdot 10^{-9}}{3{\cdot}76 \cdot 10^{-12}} = 5{\cdot}50 \cdot 10^{-11} \text{ Mole } Br/\text{ccm}.$$

Die von ihnen ausgeführte Zahl der Stösse beträgt, wieder ausgedrückt in Molen Br_2/ccm · sec, die dabei entstehen könnten:

$$5{\cdot}64 \cdot 10^{28} \sqrt{T} \cdot \sqrt{\frac{79 \cdot 79}{2 \cdot 79}} \cdot (3 \cdot 10^{-8})^2 \cdot (5{\cdot}50 \cdot 10^{-11})^2 = 5{\cdot}41 \cdot 10^{-7}$$

[1]) Sie ist gewählt, weil sie eine dem Mittelwert entsprechende k liefert.

— wobei für den „Molekeldurchmesser“ des Bromatoms nach Analogie mit Argon und Krypton $3 \cdot 10^{-8}$ cm gesetzt ist.

$5{\cdot}41 \cdot 10^{-7}$ Mole Br_2/ccm · sec könnten diese Stösse liefern, $9{\cdot}73 \cdot 10^{-10}$ werden gebildet. Die Ausbeute der Stösse beträgt also $1{\cdot}80\,‰$.

Einfacher lässt sich die Rechnung in folgender Weise führen. Wir haben:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2 \cdot [Br] \cdot [H_2]}{1 + \frac{[HBr]}{10[Br_2]}}.$$

Für das Anfangsstadium ist der Nenner gleich eins und es resultiert einfach

$$[Br] = \frac{\Delta[HBr]}{\Delta t \cdot 2k_2[H_2]}.$$

Endlich können wir auch k_6 berechnen:

$$+\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k \cdot [H_2] \cdot \sqrt{Sk}}{1 + \frac{[HBr]}{10[Br_2]}} = \frac{2k_2\sqrt{k_0}}{\sqrt{k_6}} \cdot \frac{[H_2] \cdot \sqrt{Sk}}{1 + \frac{[HBr]}{10[Br_2]}},$$

$$k_6 = \frac{k_0 \cdot 4 \cdot k_2^2 \cdot 60^2}{k^2},$$

wo die Division mit 60 unser k auf Sekunden als Einheit reduziert, nachdem eine weitere Umrechnung (für Mole/ccm) unnötig ist, weil k vom Masssystem der Konzentrationen unabhängig ist.

Für beide Rechnungen wird natürlich das aus Linds Messungen der Dunkelgeschwindigkeit und denen von Cramer an der Bromdissoziation nach der Gleichung S. 227 extrapolierte k_2 (in Mole/ccm · sec) benutzt. Diese k_2-Werte sind folgende:

Tabelle 14.

T	$\log k_2$
491	6·003
467	5·598
456	5·399
447	5·228
433	4·949

Selbstverständlich sind alle diese drei Darstellungsweisen inhaltlich identisch. Die zweite ist nun an allen Anfangsgeschwindigkeiten durchgeführt worden, und liefert dabei Tabelle 15, wobei jedesmal die aus $[Br]$ berechnete Stosszahl der Zahl der absorbierten Quanten

gegenüber gestellt ist, beides im Mole/ccm · sec ausgedrückt, d. h. in Molen Br_2, welche je ccm und Sekunde durch die Stösse gebildet werden könnten, durch die Quanten zertrümmert werden. Ausserdem ist noch der bei den einzelnen Versuchen herrschende Gesamtdruck angeführt. Die Versuche sind nach absteigender Grösse von k geordnet.

Tabelle 15.

Versuch Nr.	$k \cdot 10^5$	$[Br] \cdot 10^{13}$	Stösse $\cdot 10^9$	Quanten $\cdot 10^{11}$	Ausbeute ‰	γ_p
16	276	755	1020	93	0·91	297
20	244	641	873	84	1·15	416
13	244	726	944	106	1·12	498
17	240	690	853	104	1·24	275
5	234	570	582	78	1·34	413
3	231	597	641	85	1·33	426
14	228	555	632	86	1·36	514
15	224	600	644	93	1·44	357
11	222	561	564	81	1·44	525
2	219	637	724	106	1·47	457
7	213	537	516	81	1·57	615
23	208	586	615	89	1·67	586
1	208	596	635	105	1·66	453
9	208	603	650	105	1·61	703
10	207	594	647	105	1·63	584
6	207	463	385	63	1·64	388
24	204	564	569	95	1·67	574
22	204	577	596	99	1·67	445
19	203	569	579	100	1·72	643
21	200	541	524	97	1·85	460
12	199	441	348	68	1·97	526
4	190	589	621	126	2·02	498
18	187	547	536	106	1·99	206
8	186	594	632	128	2·03	698
26	184	550	541	111	2·05	463
25	180	511	467	100	2·15	575
					Mittel: 1·76	

Das Ergebnis dieser Rechnungen ist, dass die Ausbeute der Stösse von der Grössenordnung eines Promille ist, und dass sie recht erheblich schwankt. Aber diese Schwankungen sind ganz unregelmässig und rühren nur von der Ungenauigkeit der Versuche her. Die Konzentration der Bromatome ergibt sich aus der Anfangsgeschwindigkeit und geht mit ihrem Quadrat und mit dementsprechender Vermehrung ihrer Unsicherheit in die Berechnung der Stosszahl und der Ausbeute ein. Daher ergibt die Anordnung der Tabelle 15 eine vollkommene Antibasie von k und Ausbeute, und zwar eine Konstanz des Produktes Ausbeute $\times k^2$.

Das gleiche zeigt auch die Durchrechnung eines Versuchs von Anfang bis Ende; auch hier nur das Schwanken der Ausbeutezahlen entsprechend dem von k, obwohl hier nun sehr stark veränderte $[Br]$ und Absorptionen auftreten. Natürlich muss hier für die Rechnung das $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ im Verhältnis $1 : 1 + \frac{[HBr]}{10\,[Br_2]}$ vermehrt werden.

Tabelle 16. Versuch 1.

t	$k \cdot 10^5$	$[Br] \cdot 10^{13}$	Stösse $\cdot 10^9$	Quanten $\cdot 10^{11}$	Ausbeute $^0/_{00}$
0					
15	208	604	653	105	1·61
30	215	605	656	98	1·49
45	210	558	558	87	1·56
60	171	435	338	80	2·37
75	160	393	276	74	2·68
100	202	469	394	67	1·69
130	218	466	386	57	1·47
160	175	342	209	48	2·38
190	205	375	252	40	1·58

Ebenso unregelmässig schwankt die Ausbeute von Temperatur zu Temperatur. Auch hier ist die Ausbeute klein, wenn das k gegenüber dem berechneten zu gross ist (Tabelle 13) und umgekehrt.

Tabelle 17.

Vers. Nr.	T	$k \cdot 10^5$	$[Br] \cdot 10^{13}$	Stösse $\cdot 10^9$	Quanten $\cdot 10^{11}$	Ausbeute $^0/_{00}$	Ausbeute Mittel	Σp
27	467	109	800	1120	104	0·96		630
28	467	106	826	1190	108	0·91	0·91	628
29	467	115	836	1220	106	0·87		433
30	456	61	701	1070	105	0·98		620
31	456	65	753	979	105	1·07		525
32	456	71	769	1020	105	1·07	1·07	474
33	456	60	757	989	105	1·15		322
34	447	35	617	652	109	1·68		409
35	447	38	659	743	109	1·50	1·59	609
36	433	22	746	895	111	1·24	1·24	585

Wir können uns von diesen Ungenauigkeiten der einzelnen Versuche fast frei machen, wenn wir aus den Mittelwerten von k das k_6 nach der oben gegebenen Gleichung berechnen, und ganz, wenn wir an Stelle der gemessenen Mittelwerte die für die einzelnen Temperaturen berechneten benutzen. Wir erhalten so

$$k_6 = \frac{k_0 \cdot 4 \cdot k_2^2 \cdot 60^2}{k^2}.$$

Dieses k_6 ist also die Zahl der Mole Br_2, die sich je ccm und Sekunde bilden würden, wenn $[Br] = 1$ Mol/ccm ist. Und dem stellen wir wieder gegenüber die Zahl, welche sich bilden könnte, wenn alle Stösse erfolgreich wären.

Das ergibt:

Tabelle 18.

T	$\log k_6$	log Stösse	Ausbeute $^0/_{00}$
491	11·347	14·253	1·24
467	11·343	14·242	1·26
456	11·339	14·237	1·26
447	11·347	14·233	1·30
433	11·341	14·226	1·30

Hier zeigt sich praktisch völlige Identität der k_6-Werte und entsprechend eine minimale Veränderlichkeit der Ausbeutezahlen. Beides ist eine mathematische Notwendigkeit: wir haben $\log k_2$ und $\log k$ durch die gleiche Temperaturfunktion dargestellt, und ausser ihrer Differenz kommen nur noch Konstanten in der Gleichung für $\log k_6$ vor. Hätten wir in der Gleichung für $\log k$ (S. 227) korrekterweise k_6 als mit $\sqrt{T}$ veränderlich eingeführt, so würde natürlich hier diese Veränderlichkeit für k_6 wieder erscheinen und die Ausbeutezahlen würden konstant sein.

So ist Tabelle 18 nur ein Ausfluss der Tatsache, dass wir die Temperaturabhängigkeit unserer Versuche darstellen konnten durch die von k_2 unter Voraussetzung eines konstanten oder eben nur mit $\sqrt{T}$ veränderlichen k_6, und ein Ausfluss der weiteren Tatsache, dass wir unsere Versuche überhaupt mit der verwendeten Gleichung beschreiben konnten, die k_6 als Konstante verwendet. Allerdings liefert sie doch insofern eine neue Aussage, als k_6 nicht eine Stosszahl ist, sondern nur ein bescheidener Bruchteil einer solchen.

Das ist nun ein merkwürdiges Resultat. Gemäss den Anschauungen, die sich wieder insbesondere an die Namen Polanyi, Herzfeld und Christiansen[1]) knüpfen, sollte man folgendes erwarten: wenn zwei Bromatome zusammenstossen und eine Brommolekel bilden, so ist das entstehende Gebilde so energiereich — da es ja die ganze Bildungswärme enthält — dass es als Molekel nur dann existenzfähig bleibt, wenn es in kürzester Zeit Gelegenheit hat, diese Energie durch

[1]) Polanyi, Zeitschr. f. Physik **1**, 337 (1920); Herzfeld, Zeitschr. f. Physik **8**, 132 (1922); Christiansen, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 91 (1923).

Stoss an andere Molekeln abzugeben. Fehlt diese Gelegenheit, so zerfällt die Molekel wieder, oder richtiger gesagt, das energiereiche Produkt kann nicht zu einer stabilen Molekel werden. Daher muss der erfolgreiche Bruchteil der Stösse der Gesamtkonzentration aller vorhandenen Gase proportional sein, und er muss nach einer überschläglichen Rechnung von Herzfeld in Gasen von Atmosphärendruck und Zimmertemperatur etwa 1 ‰ betragen und nicht stark temperaturempfindlich sein.

Von diesen theoretischen Schlüssen bestätigen unsere Versuche nun die beiden letzteren. Dass unsere Zahl von 1·25 ‰ mit der von Herzfeld errechneten so sehr nahe übereinstimmt, ist dabei freilich ein Zufall. Denn die absolute Grösse dieser Zahl ist sehr unsicher, da ja in sie zahlreiche unsichere Daten eingehen: Die Messung der absorbierten Energie und damit der pro Sekunde gebildeten Bromatome ist sicherlich höchstens auf ± 20 % absolut genau[1]), ebenso die Umrechnung der Energie in Quanten, wegen der Benutzung weissen Lichts. Die Konzentration der Bromatome mag ebenfalls auf ± 20 % genau sein, ihr Durchmesser aber konnte nur nach Analogien geschätzt werden und mag um ± 30 % falsch sein — und diese beiden Grössen gehen mit dem Quadrat ins Resultat ein. Addieren sich diese Fehler, so kann unsere Ausbeute wohl 4 mal oder ¼ mal so gross sein wie errechnet.

Aber das ändert dies Ergebnis nicht wesentlich. In allen Fällen bleibt bestehen, dass nur ein in der Grössenordnung von 1 ‰ liegender Bruchteil der Stösse zum Erfolg führt — und soweit bestätigen unsere Beobachtungen vollkommen die Erwartungen.

Aber dieser Bruchteil müsste von dem Gesamtdruck der Gase abhängen, und das tut er sicher nicht. In Tabelle 15 ändert sich dieser von 206 auf 703, also immerhin von 1 auf 3·4, und es ist keine Spur einer Veränderung der Ausbeute zu erkennen — wie ja überhaupt die ganze Berechnung unserer Messungen auf der Konstanz von k_6 beruht und mit der Voraussetzung dieser Konstanz die Versuche vortrefflich wiedergibt.

Die praktische Unabhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur passt wieder in die Theorie; ihre Bestätigung durch die Versuche andererseits ist wenig sicher, dafür ist unser Temperaturintervall wie die Genauigkeit unserer Messungen zu bescheiden.

---

[1]) Vielleicht ist sie noch etwas weniger richtig, weil die bei Zimmertemperatur gemessene Absorption als für 160—218° gültig angenommen ist.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche sehe ich vorläufig keine andere Möglichkeit, als die Vorstellung fallen zu lassen, dass das Additionsprodukt zweier Atome seine Energie durch Stoss abgeben muss, um zu einer stabilen Molekel zu werden. Aber ich möchte ausdrücklich sagen: „vorläufig". Es sind Versuche vorbereitet, um bei ganz wesentlich kleineren Drucken die Messungen, auch mit besonderen Zusätzen indifferenter Gase zu wiederholen; ihr Vergleich mit den vorliegenden wird eine ganz sichere Entscheidung geben.

Zusammenfassung.

Die Geschwindigkeit der Vereinigung von Wasserstoff und Brom bei ziemlich intensiver Bestrahlung wird untersucht.

Sie vollzieht sich mit einer Geschwindigkeit, die um 300mal so gross ist, wie die der Dunkelreaktion bei den gleichen Temperaturen (160—218°) und nach einem Gesetz, das sich aus dem der Dunkelreaktion zwangsläufig ergibt. Bei dieser wird die Geschwindigkeit bedingt durch die, mit welcher die im Gleichgewicht mit Br_2 vorhandenen Atome Br mit Wasserstoff reagieren, wobei die Konzentration von Br ein Kompromiss ist zwischen der Zerfallsgeschwindigkeit von Br_2 und der Geschwindigkeit der Rekombination von $2\,Br$. Im Licht tritt an Stelle der Geschwindigkeit des spontanen Zerfalls die der Zerlegung des Br_2 durch die absorbierten Lichtquanten.

Das Gesetz der Lichtreaktion hat daher die gänzlich ungewöhnliche Gestalt:

$$+\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k \cdot \sqrt{J_{\text{absorbiert}}} \cdot [H_2]}{1 + \frac{[HBr]}{10\,[Br_2]}},$$

die sich in allen Einzelheiten aus der Theorie der Dunkelreaktion ableiten lässt.

Eine Messung der absorbierten Lichtquanten erlaubt die Geschwindigkeit zu ermitteln, mit welcher die Bromatome sich bilden und sich wieder vereinigen; ein Vergleich der Geschwindigkeit im Licht und im Dunkeln liefert im Verein mit dem bekannten Dissoziationsgleichgewicht des Bromdampfes die Konzentration der Bromatome. Daraus kann die Zahl ihrer Zusammenstösse berechnet werden, und ein Vergleich dieser Grösse mit der Zahl ihrer Vereinigung zu Molekeln ergibt das Resultat, dass nur 1·25 ‰ aller Stösse zur Vereinigung führen, unabhängig vom Gesamtdruck der Gase, unabhängig von unseren — engen — Temperaturgrenzen.

Das Ergebnis widerspricht gewissen theoretischen Erwartungen. Es soll durch Messungen bei wesentlich verminderten Drucken weiter verfolgt werden.

Die Arbeit ist im elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover ausgeführt worden; Herrn Professor Dr. Braune und Frl. Dr. Kornfeld danken wir herzlich für ihre dabei stets bereitwillig geleistete Hilfe. Ebenso sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu lebhaftem Dank verpflichtet für Gewährung von Mitteln für die benötigten Apparate[1]).

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität und Bielefeld.

[1]) In der vorstehenden Arbeit hat wegen der besonderen Art der Reaktion die Frage der Ausbeute im Sinne des Einsteinschen Gesetzes keinen unmittelbaren Sinn. Trotzdem basiert natürlich das ganze Ergebnis der Untersuchung auf der Voraussetzung, dass in dem ursprünglichen photochemischen Vorgang für $1\ h\nu$ Strahlung eine Molekel Brom zersetzt wird.

Ich möchte die Gelegenheit dieser Abhandlung zu einer Richtigstellung benutzen. In einem zusammenfassenden Bericht über Photochemie (Ergebnisse der Naturwissenschaft Band 1, S. 219, Fussnote, Berlin 1922) habe ich vor kurzem geschrieben, dieser Zusammenhang würde in einem ähnlichen Bericht von E. Warburg [Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 54 (1920)] klarer zum Ausdruck gekommen sein, wenn hier der Umweg über die Wärmetönung vermieden worden wäre. Herr Warburg hat mich darauf hingewiesen, dass dort dieser Umweg nicht benutzt worden ist, und so ist es tatsächlich. Meine Ansicht entstammte natürlich der Erinnerung an die älteren Untersuchungen von Warburg über diesen Gegenstand und ist diesem zusammenfassenden Bericht desselben gegenüber nicht mehr am Platze. Ich möchte das daher auch meinerseits feststellen und meinem Bedauern über diesen Lapsus Ausdruck geben. Bodenstein.

Die stufenweise Dissoziation des Magnesiumkarbonats.

Von

M. Centnerszwer und B. Bruźs.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 10. 24.)

1. Oxykarbonate des Magnesiums.

Obwohl die thermische Dissoziation des Magnesiumkarbonats schon oftmals den Gegenstand experimenteller Forschung bildete, so sind doch die erhaltenen Ergebnisse widerspruchsvoll. H. Rose[1]) erwähnt, dass „Magnesiumkarbonat schon bei 200° bis 300° Kohlensäure abgibt und nach schwachem Glühen Magnesiumoxyd nachbleibt". Hingegen behaupten Marchand und Scheerer[2]), dass es sogar bei anhaltendem und starkem Erhitzen nicht gelingt, die Kohlensäure vollständig auszutreiben. Le Chatelier[3]) gibt an, dass sich Magnesiumkarbonat unter Atmosphärendruck bei 680° zersetzt. Anderson[4]) fand, dass natürlicher Magnesit wohl oberhalb 350° äusserst langsam zu dissoziieren beginnt, aber erst bei 750° vollständig zerfällt, während das „schwere Karbonat" (über dessen Natur leider nähere Angaben fehlen) erst oberhalb 810° die gesamte Kohlensäure verliert. Vesterberg[5]) unterzog die Dissoziation des natürlichen Magnesits und

[1]) Pogg. Ann. **83**, 423 (1851), zitiert nach Doelter, Handbuch der Mineralchemie, **1**, 522 u. ff.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **50**, 385 (1850).

[3]) Bull. Soc. Chim. (2) **47** (1887).

[4]) Proc. Chem. Soc. **21**, 11 (1905); Journ. Chem. Soc. 87, 257 (1905); Chem. Zentralbl. I, 658 (1905).

[5]) Bull. of the geol. Inst. Upsala, S. 127 (1900).

des Dolomits einer vergleichenden Untersuchung. Er fand, dass Magnesit bei 448° langsam Kohlensäure zu entwickeln anfängt, und dass bei 500° die Dissoziation zu Ende geht, während Dolomit erst oberhalb 500° zu dissoziieren anfängt. Diese Ergebnisse wurden durch die Angaben von Wülfling[1]) bestätigt. Michaelis[2]) führt in seinem Lehrbuch der anorganischen Chemie an, dass wasserfreies Magnesiumkarbonat unterhalb 300° keine Kohlensäure verliert, während das Hydrat $MgCO_3 . 3 H_2O$ unterhalb dieser Temperatur vollständig zersetzt wird.

Aus den hier angeführten Angaben kann man nur schliessen, dass die Dissoziation des trocknen Magnesiumkarbonats erst oberhalb 300° beginnt und bei höherer Temperatur zu Ende geht. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die Zersetzung des Magnesiumkarbonats nicht unmittelbar in Magnesiumoxyd und Kohlensäure stattfindet, sondern in mehreren Stufen verläuft, welche zur Bildung von Zwischenprodukten führen. Diese Zwischenprodukte bezeichnen wir als Oxykarbonate.

Von diesem Standpunkte aus hat O. Brill[3]) die Dissoziation des künstlichen Magnesiumkarbonats systematisch untersucht und zwar nach einer sehr originellen Methode, welche im Laboratorium von W. Nernst[4]) ausgearbeitet wurde. Brill erhitzte das Karbonat 10 Minuten im elektrischen Ofen in Kohlensäureatmosphäre und stellte mittels der Nernstwage fest, ob eine Dissoziation stattgefunden hat oder nicht. Er fand, dass die Dissoziation des aus dem Hydrat gewonnenen Magnesiumkarbonats bei 235° anfängt, und ermittelte die Zusammensetzung folgender Oxykarbonate:

$$10 MgO . 9 CO_2; \quad 9 MgO . 8 CO_2; \quad 8 MgO . 7 CO_2; \quad 7 MgO . 6 CO_2;$$
$$6 MgO . 5 CO_2; \quad 5 MgO . 4 CO_2; \quad 7 MgO . CO_2.$$

Die Endtemperatur der Dissoziation beträgt nach Brill 520°.

Hingegen hat Hempel[5]) als Anfangstemperatur der Dissoziation des Magnesiumkarbonats 350°, als Endtemperatur 900° gefunden. Für amorphen Magnesit hat Kallauner[6]) den Anfang der Dissoziation erst bei 500° ermittelt. Bei 620° bis 625° soll nach den Angaben desselben Forschers die Dissoziation momentan stattfinden.

---

[1]) Jahresber. des Vereins für Vaterländische Naturkunde, Württemberg **56**, 1 (1900).
[2]) Lehrb. d. anorg. Chemie, 5. Aufl. **3**, 748, Braunschweig 1879—1889.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 275 (1905).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2086 (1903).
[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 729 (1912). C. Schubert, Dissertation Dresden 1912.
[6]) Chem. Zentralbl. I, 1087 (1913).

R. Marc und A. Simek[1]) haben die Dissoziationskurve in dem Intervall von 330° bis 520° gemessen und geben die Dissoziationstemperatur beim Atmosphärendruck gleich 402° an. Bildung von Oxykarbonaten halten beide Autoren für unwahrscheinlich und schreiben diesbezügliche Beobachtungen von Brill dem Gehalt des Karbonats an Wasser zu, welches sich nur schwer aus dem Präparat entfernen lässt.

Fast um dieselbe Zeit unterzog Grünberg[2]) die Dissoziation des Magnesits, des Calcits und des Dolomits einer vergleichenden Untersuchung, aus welcher sich ergab, dass die natürlichen Magnesite beim Erhitzen im kohlensäurefreien Luftstrom bei 360° ± 10° eine nachweisbare Zersetzung erleiden, während die vollständige Zersetzung erst bei 470° ± 15° möglich erscheint. Hedvall[3]) fand nach der „Wärmetonungsmethode", dass die Dissoziation des Magnesiumkarbonats stufenweise erfolgt und bei 532° bis 556° vollständig stattfindet. In neuester Zeit hat Mitchell[4]) diese Frage einer erneuten Prüfung unterworfen und fand die Dissoziationstemperatur des Magnesiumkarbonats beim Atmosphärendruck gleich 756°.

Während unserer Arbeit erschien die interessante Mitteilung von W. Manchot und L. Lorenz[5]). Die Verfasser haben die hydrolytische Wirkung des vorhandenen Wassers auf das Magnesiumkarbonat festgestellt. Für trocknes, künstliches Magnesiumkarbonat fanden sie nach der statischen Methode die Dissoziationstemperatur von 540·8° beim Atmosphärendruck.

In Anbetracht dieser Differenzen erschien es uns wünschenswert, diese Frage einer nochmaligen experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Und zwar wandten wir zur Entscheidung dieses Problems die von einem von uns in Gemeinschaft mit L. Andrusow ausgearbeitete dynamische Methode[6]), welche eine vollständige Trennung der bei der Dissoziation auftretenden Dissoziationsprodukte gestattet. Die Substanz wurde in einem Nickelschiffchen im elektrischen Ofen erwärmt, bzw. abgekühlt, während gleichzeitig die Temperaturen und die zugehörigen Drucke gemessen wurden. Aus dem Verlauf der Erwärmungs- und Abkühlungskurven wurden die Dissoziationstemperaturen bestimmt, wie es a. O. angegeben wurde.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **82**, 517 (1913).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **80**, 337 (1913).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **98**, 55 (1916).
[4]) Journ. of the Chem. Soc. **123**, 1055, 1887 (1923).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **134**, 304 (1924).
[6]) M. Centnerszwer und L. Andrusow, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 79 (1924); ausführlicher in Acta universitatis Latviensis **10**, 524 (1924).

2. Dissoziation des künstlichen Magnesiumkarbonats.

Zur Anwendung kam chemisch reines Magnesiumkarbonat „Kahlbaum“ von der Zusammensetzung $MgCO_3 . 3\,H_2O$. Dieses Präparat wurde zunächst nach Brill[1]) drei Tage bei 220° im Kohlensäurestrom getrocknet. Es erwies sich jedoch, dass es unmöglich ist, bei dieser Temperatur das Wasser vollständig zu entfernen. Die Analyse ergab:

	Erhalten %	Bererechnet für $MgCO_3$
MgO	47·2	47·82
CO_2	47·4	52·18
H_2O	5·4	—

Die Dissoziation dieses Präparats begann bei 270°, aber bei Wiederholung der Bestimmung stieg die Dissoziationstemperatur ständig an und erreichte schliesslich den Wert von 368°. Während des Versuchs entwickelte sich Wasserdampf, welcher sich an kälteren Stellen des Apparats kondensierte.

Der Versuch beweist, dass ein wasserhaltiges Magnesiumkarbonat (welches das Wasser offensichtlich als Konstitutionswasser enthält), keine konstante Dissoziationstemperatur aufweist. Gleichzeitig kann auf Grund der angegebenen Daten als sicher gelten, dass die Dissoziation des wasserfreien Karbonats erst oberhalb 368° beginnt. Darauf fussend haben wir das Kahlbaumsche Präparat, nachdem es die Hauptmenge des Wassers bei 220° verloren hatte, drei Tage lang bei 320° im Kohlensäurestrom getrocknet, bis sich das Gewicht nicht mehr änderte. Dieses Präparat wurde einer weiteren Untersuchung unterworfen. Die Analyse ergab:

	Erhalten %	Berechnet
MgO	48·9	47·82
CO_2	51·0	52·18
Rest	0·1	—

Die Kohlensäure wurde durch Auflösen des Karbonats in Säure und Austreiben des Kohlendioxyds nach Bunsen bestimmt, das Magnesiumoxyd ergab sich durch Wägung des Glührückstandes.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 275 (1905).

Wir geben im Nachstehenden die Resultate einer Versuchsreihe wieder, welche mit diesem Präparat ausgeführt wurde [1]).

Tabelle 1. Dissoziation des bei 320° getrockneten $MgCO_3$ in 100%iger CO_2. Gewicht des $MgCO_3 = 0.5342$ g.

Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Druck in mm	Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Druck in mm
0	360	0	100	↑ 377	81
4	361	3	103	376	85
9	362	6	108	375	88
20	363	9	110	374	87
31	365	15	113	* 373	86
35	366	18	115	372	85
38	367	21	117	371	82
44	368	24	119	370	81
54	369	28	120	369	79
58	370	32	122	368	78
60	371	36	124	367	76
63	372	39	126	366	74
67	* 373	42	128	365	72·5
72	374	48	130	364	71
78	375	53	134	363	69
85	376	59	137	362	67·5
90	377	66	143	360	64
97	↓ 378	75			

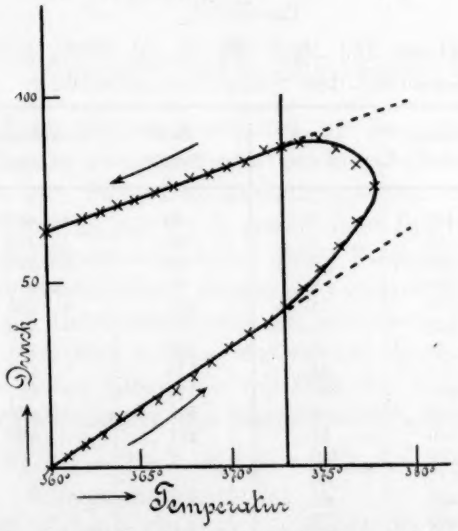


Fig. 1. Dissoziation des trocknen $MgCO_3$ in 100%iger CO_2.

[1]) Ausführliche Daten sind in Acta universitatis Latvijensis **10**, 524 (1924) mitgeteilt. Die Resultate unserer Arbeit sind in letzter Zeit von Frl. Ing. Chemiker B. Silijan nachgeprüft worden, welcher wir an dieser Stelle unsern Dank aussprechen.

Die in Tabelle 1 enthaltenen Resultate sind in dem Diagramm Fig. 2 aufgetragen und ergeben die Dissoziationstemperatur des wasserfreien neutralen Magnesiumkarbonats zu 373°.

3. Dissoziationstemperaturen der Oxykarbonate des Magnesiums.

Wir haben mit Hilfe unserer Anordnung das trockne Magnesiumkarbonat bei Temperaturen unterhalb 390° so lange im Kohlensäurestrom dissoziieren lassen, bis Gewichtskonstanz eintrat. Darauf wurde das Präparat gewogen. Der Gewichtsverlust betrug 0·1173 g. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0·4169 g Substanz. 0·1471 g CO_2.

Für $MgO \,.\, MgCO_3$: Berechnet CO_2: 35·3%. Gefunden CO_2: 35·3%.

Wir bezeichnen dieses erste Zwischenprodukt der Dissoziation $MgO \,.\, MgCO_3$ als Monooxymonokarbonat. Seine Dissoziationstemperatur ist aus der Fig. 2 ersichtlich, welche nach den in der Tabelle 2 zusammengestellten Daten der Erwärmungs- und der Abkühlungskurve gezeichnet ist.

Tabelle 2.

Dissoziation des $MgO \,.\, MgCO_3$ in 100%iger CO_2.
Gewicht der Substanz = 0·4169 g.

Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Druck in mm	Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Druck in mm
0	431	1	85	↑ 449	77
4	432	3	90	448	80
6	433	5	94	447	82
10	435	9	97	446	84
13	436	11	100	* 445	85
17	438	15	104	443	83
20	439	18	108	441	80
27	441	24	110	439	77
30	* 442	27	114	437	73
35	443	32	118	435	69
45	445	41	121	432	62
57	446	48			
66	447	56			
78	448	66			
85	↓ 449	77			

Das Monooxymonokarbonat des Magnesiums dissoziiert bei 442°. Wird es längere Zeit bei 450° bis zur Gewichtskonstanz gehalten, so

verliert es wiederum einen Teil der Kohlensäure. In unserem Versuch betrug der Gewichtsverlust 0·0639 g. Die Analyse ergibt:

0·3530 g Substanz; 0·0832 g CO_2,

für $3\,MgO\,.\,MgCO_3$: ber. CO_2 21·4%; gef. CO_2 23·6%.

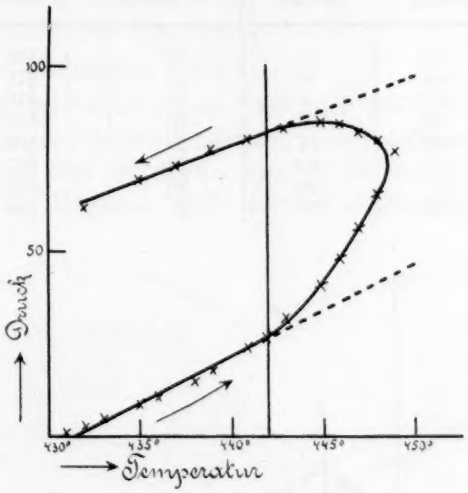


Fig. 2.
Dissoziation des $MgO\,.\,MgCO_3$ in 100%iger CO_2.

Auf Grund der Analyse bezeichnen wir das zweite Dissoziationsprodukt als Trioxymonokarbonat und schreiben ihm die Formel $3\,MgO\,.\,MgCO_3$ zu. Seine Dissoziationstemperatur ergibt sich aus der Tabelle 3 und dem in der Fig. 3 gezeichneten Diagramm, welches die Abkühlungs- und Erwärmungskurve dieses Präparats wiedergeben.

Das Trioxymonokarbonat dissoziiert vollständig bei 469°. Beim Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz bei 475° betrug der Gewichtsverlust 0·0991 g. Der Rest bestand aus reinem Magnesiumoxyd.

Auf diese Weise haben wir mit Hilfe der dynamischen Methode folgende Dissoziationsstufen des Magnesiumkarbonats isoliert:

I. $2\,MgCO_3 = MgO\,.\,MgCO_3 + CO_2$ bei 373°
Monooxymonokarbonat

II. $2[MgO\,.\,MgCO_3] = 3\,MgO\cdot MgCO_3 + CO_2$ bei 442°
Trioxymonokarbonat

III. $3\,MgO\,.\,MgCO_3 = 4\,MgO + CO_2$ bei 469°
Magnesiumoxyd

(unter Atmosphärendruck).

Tabelle 3.

Dissoziation des $3MgO . MgCO_3$ in 100%iger CO_2.
Gewicht der Substanz = 0·4346 g.

Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm	Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm
0	465	0	19	472	38
3	466	3	23	471	42
6	467	6	27	470	45
8	468	10	30	*469	47
11	*469	14	32	468	45
14	470	20	34	467	42
16	471	28	36	466	38
19	472	38	37	465	33

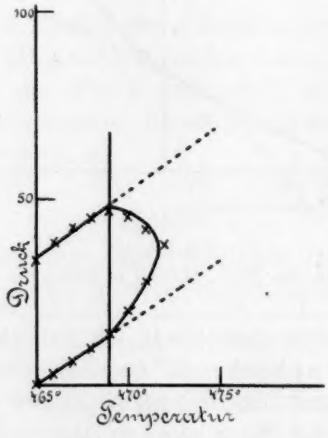


Fig. 3.
Dissoziation des $3MgO . MgCO_3$ in 100%iger CO_2.

4. Dissoziationsstufen des natürlichen rhombischen Magnesits.

Zur Kontrolle der erhaltenen Ergebnisse haben wir den natürlichen rhombischen Magnesit einer vergleichenden Untersuchung nach derselben Methode unterworfen. Das Material, welches von der Mineraliensammlung der staatlichen Sächsischen Bergakademie in Freiberg bezogen war, bestand aus weissen, sehr harten Kristallaggregaten. In verdünnten und konzentrierten Säuren lösten sich die Kristalle in der Kälte nur äusserst langsam auf, dagegen rasch und vollständig bei 100°. Die Analyse ergab:

CO_2: 50·8% (theor. 52·18%)
MgO: 42·0% (theor. 47·82%)
CaO: 3·9%
Fe_2O_3: 3·3%
Wasser 0·1%
Unlöslicher Rest 0·3%
Zusammen 100·4%.

Da sowohl das Ferrokarbonat, wie auch das Calciumkarbonat und und Dolomit höhere Dissoziationstemperaturen aufweisen, als der Magnesit, haben wir ihre Gegenwart als für die Bestimmung der Dissoziationsstufen des Magnesits nicht störend angenommen.

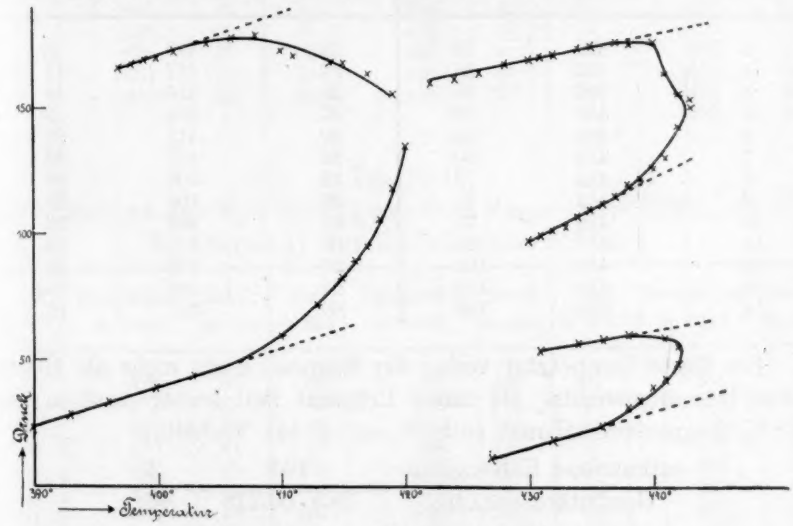


Fig. 4.
Dissoziation des natürlichen Magnesits in 100% CO_2.

Die Untersuchung hat bewiesen, dass die Dissoziation des natürlichen Magnesits erst bei 402° beginnt, was mit den Resultaten der Arbeit von Marc und Simek[1]) genau übereinstimmt. Aber bei dieser Temperatur entsteht ein Monooxytrikarbonat: $MgO \cdot 3\,MgCO_3$. Hält man jedoch den Magnesit längere Zeit bei Temperaturen, welche etwas unterhalb 400° liegen, so wird diese Dissoziationsstufe übersprungen, und es findet unmittelbar Bildung von Monooxymonokarbonat statt und zwar bei einer Temperatur von 437°. Man kann vielleicht diese

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **82**, 49 (1913).

Erscheinung durch die Annahme erklären, dass der Magnesit beim Erwärmen eine stabilere Form annimmt, welche — laut den Grundsätzen der Thermodynamik — durch einen niedrigeren Dissoziationsdruck ausgezeichnet sein muss.

Zum Beleg führen wir einige der von uns erhaltenen Resultate in der Tabelle 4 an.

Tabelle 4.

Dissoziation des rhombischen Magnesits in 100%iger CO_2.
Gewicht des Magnesits = 0·7054 g.

Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm	Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm
0	390	23	22	419	6
2	393	28	24	417	14
4	396	33	26	415	18
5	400	39	27	414	19
6	*403	44	30	411	21
7	410	60	33	410	23
8	413	72	43	408	29
9	415	83	46	406	28
10	416	90	48	404	26
11	417	96	51	*401·5	23
12	418	106	57	400	20
13	419	119	64	398	17·5
14	420	135	68	397	16

Bei dieser Temperatur verlor der Magnesit nicht mehr als 10·9% seines Gesamtgewichts. Da unser Präparat laut seiner Analyse nur 79·8% Magnesiumkarbonat enthielt, so ist das Verhältnis

$$\frac{\text{entbundene Kohlensäure}}{\text{Gesamtkohlensäure}} = \frac{10{\cdot}9}{79{\cdot}8 \cdot 0{\cdot}5218} = \frac{1}{3{\cdot}82}$$

oder annähernd 1 : 4. Wir dürfen also annehmen, dass sich im Monooxytrikarbonat von der Zusammensetzung $MgO . 3\,MgCO_3$ gebildet hat:

$$4\,MgCO_3 \rightleftarrows MgO . 3\,MgCO_3 + CO_2.$$

Ein anderes Präparat, welches 2 Tage lang bei Temperaturen von 380—400° gehalten wurde, ohne dass dabei eine merkbare Gewichtsabnahme auftrat, ergab eine Dissoziation erst bei 437°. Das ist diejenige Temperatur, welche der zweiten Stufe der Dissoziation des natürlichen Magnesits entspricht, wie folgende Tabelle 5 zeigt.

Der gesamte Gewichtsverlust des Magnesits betrug bei dieser Temperatur 22·2%. Das Verhältnis

$$\frac{\text{entbundene Kohlensäure}}{\text{Gesamtkohlensäure des } MgCO_3} = \frac{22{\cdot}2}{79{\cdot}8 \cdot 0{\cdot}5218} = \frac{1}{1{\cdot}87}.$$

Tabelle 5.

Dissoziation des natürlichen Magnesits nach 5tägigem Erwärmen bis 370°. Gewicht der Substanz = 0·7439 g.

Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm	Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm	Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm
5	427	11	0	430	18	27	↑ 443	34
8	432	18	1	431	20	30	442	36
11	* 436	24	2	432	22	37	441	44
13	438	32	3	433	23	49	440	56
15	440	40	4	434	27	52	438	56
16	441	43	5	435	30	56	* 437	57
17	↓ 442	49	6	436	32	58	435	55
18	↑ 442	56	8	* 437	35	61	434	54
19	441	59	10	438	40	64	432	52
20	* 438	60	12	439	42	73	430	50
22	436	59	15	440	47	78	428	48
23	434	57	16	441	51	82	426	44
25	431	56	25	↓ 443	71	87	424	42
							422	40

Tabelle 6.

Dissoziation des $MgO \,.\, MgCO_3$ aus dem Magnesit in 100%iger CO_2. Gewicht der Substanz = 0·7054.

Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm	Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm	Zeit in Min.	Temperatur in Grad	Druck in mm
49	472	30	80	↑ 492	103	34	461	6
54	473	32	85	490	118	43	473	24
58	476	38	90	487	128	46	479	32
59	477	41	97	483	140	48	* 483	37
60	478	42	103	479	142	50	486	43
64	479	44	105	* 477	142	52	488	46
67	* 481	48	107	475	141	54	490	54
69	484	57	109	473	139	57	492	62
70	485	61	111	471	138	65	↓ 494	81
72	487	67	112	469	136	68	↑ 494	86
75	488	71	115	467	134	84	491	109
76	490	80	117	465	132	92	484	110
77	↓ 492	92	119	464	131·5	97	* 481	109
						102	476	108
						111	474	103
						118	468	99·5

Das entspricht der Zusammensetzung des Monooxymonokarbonats $MgO \,.\, MgCO_3$. Die Dissoziationstemperatur fällt vollständig mit der Dissoziationstemperatur des Monooxymonokarbonats zusammen, welches aus künstlichem Magnesiumkarbonat durch Erwärmung erhalten wurde (vgl. Tabelle 2).

Die letzte Phase der Dissoziation spielt sich bei 480° ab und führt zur Bildung von MgO und CO_2. Die Resultate sind in der Tabelle 6 enthalten (vgl. hierzu Fig. 5).

Der Gewichtsverlust betrug in diesem Versuch 42·7%. Das entspricht dem Gesamtgehalt des im Magnesit enthaltenen Kohlendioxyds.

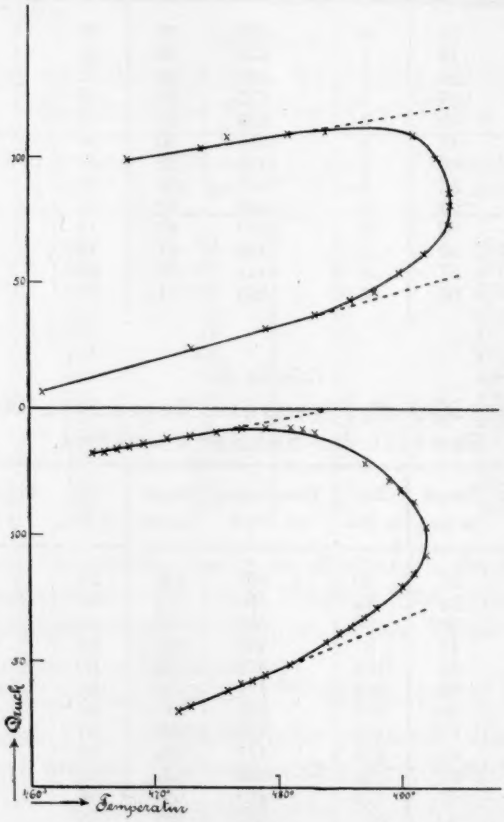


Fig. 5.
Dissoziation des $MgO \,.\, MgCO_3$ aus Magnesit in 100% CO_2.

Bei 480° findet demnach eine vollständige Zersetzung des Monooxymonokarbonats im Sinne der Gleichung statt:

$$MgO \,.\, MgCO_3 = 2\,MgO + CO_2.$$

Das Auftreten des Trioxymonokarbonats wurde bei der Dissoziation des natürlichen Magnesits nicht beobachtet.

5. Die Gegenreaktion.

Alle Versuche, die Umkehrbarkeit der thermischen Dissoziation sowohl des künstlichen wie auch des natürlichen Magnesiumkarbonats nachzuweisen, welche in der Nähe der Dissoziationstemperatur ausgeführt wurden, verliefen resultatlos. Darauf wurden systematische Untersuchungen der Erwärmungs- und Abkühlungskurven der vollständig und der teilweise zerlegten Präparate nach der dynamischen Methode bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, welche Spuren einer Absorption der Kohlensäure bei Temperaturen von 200—230° zeigten.

Gewogene Menge des Präparats wurde 24 Stunden lang in einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure auf eine bestimmte Temperatur erwärmt. Folgende Gewichtszunahmen wurden dabei festgestellt. Das Gewicht der Substanz betrug 0·3—0·5 g.

	Temperatur in Grad	Gewichtszunahme nach 24 Stunden in g
vollständig zersetztes Karbonat (MgO)	208	0·0012
teilweise „ „ ($MgCO_3 + MgO . MgCO_3$)	243	0·0000
„ „ „ „	208	0·0012
„ „ „ „	221	0·0012
„ „ Magnesit „	230	0·0006

Daraus kann geschlossen werden, dass zwischen 200 und 230° in einer Atmosphäre von Kohlensäure die Rückbildung des Karbonats äusserst langsam stattfindet.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung der Dissoziation des Magnesiumkarbonats nach der dynamischen Methode führte zum Resultat, dass diese Dissoziation in mehreren Reaktionsstufen stattfindet, welche durch bestimmte Dissoziationsspannungen gekennzeichnet werden.

Für das künstliche wasserfreie Magnesiumkarbonat wurden folgende Dissoziationsstufen festgestellt.

I. $2\,MgCO_3 \rightleftarrows MgO . MgCO_3 + CO_2$.
Dissoziationstemperatur = 373° beim Druck 1 Atmosphäre.

II. $2[MgO . MgCO_3] \rightleftarrows 3\,MgO . MgCO_3 + CO_2$.
Dissoziationstemperatur = 442° beim „ 1 „

III. $3\,MgO . MgCO_3 \rightleftarrows 4\,MgO + CO_2$.
Dissoziationstemperatur = 469° „ „ 1 „

Der rhombische Magnesit weist folgende Dissoziationsstufen auf:

I. $4\,MgCO_3 \rightleftarrows MgO \,.\, 3\,MgCO_3 + CO_2$.

Dissoziationstemperatur = 402° beim Druck 1 Atmosphäre.

II. $MgO \,.\, 3\,MgCO_3 \rightleftarrows 2[MgO \,.\, MgCO_3] + CO_2$

bzw. $2\,MgCO_3 \rightleftarrows MgO \,.\, MgCO_3 + CO_2$.

Dissoziationstemperatur = 437° beim „ 1 „

III. $MgO \,.\, MgCO_3 \rightleftarrows 2\,MgO + CO_2$.

Dissoziationstemperatur = 480° „ „ 1 „

Die erste dieser Dissoziationsstufen des Magnesits, das Monooxytrikarbonat ist metastabil.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Lettlands.

12. Oktober 1924.

Über den Lösungsvorgang von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff.

Von

Georg-Maria Schwab und Gerhart Hantke.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 28. 10. 24.)

Im Rahmen einer anderen Fragestellung wurde die Geschwindigkeit der Invasion von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff gemessen. Da der Invasionskoeffizient noch garnicht, der Absorptionskoeffizient nur mit mässiger Übereinstimmung bekannt ist, so dürften diese Messungen Interesse beanspruchen, obgleich es sich nicht um Präzisionsmessungen handelt.

Die verwandte Apparatur hatte folgende Gestalt (Fig. 1).

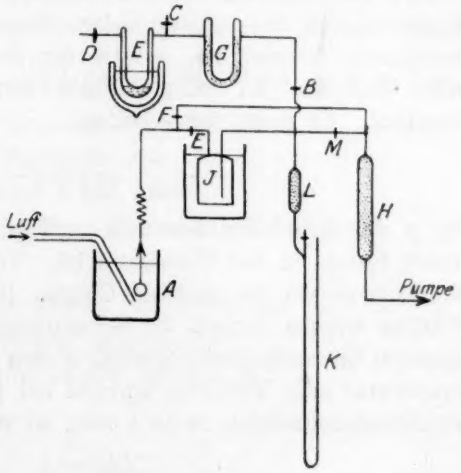


Fig. 1.

In dem angeschliffenen Kölbchen *A* befand sich 1 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Nachdem dieser auf — 78° gekühlt war, wurde die ganze Apparatur evakuiert. Dann wurde Hahn *B* geschlossen und auf dem Wege *DEC* Bombenchlor eingeleitet und kondensiert, nachdem *E* auf — 78° gekühlt war. Nach dem Schliessen der Hähne *D*, *C* und *F*

und Öffnen von B wurde die überstehende Luft und die ersten Teile des in E kondensierten Chlors abgepumpt. G war ein Chlorcalciumrohr zur Entfernung etwaiger Wasserspuren, H ein Natronkalkrohr zum Schutz der Pumpe. Es wurde nun die Apparatur einschliesslich des Gefässes J nach mehrmaligem Ausspülen mit Chlor von 1 Atm. gefüllt und dann B und M geschlossen. Die Drucke wurden an dem mit gesättigter Kochsalzlösung überschichteten Quecksilbermanometer K abgelesen, dessen Wasserdampfdruck durch das Chlorcalciumrohr L von der Apparatur ferngehalten wurde. A wurde nun in ein Wassergefäss von gemessener Temperatur, die gleich derjenigen des J umschliessenden Gefässes war, gebracht und darin durch einen eingeleiteten kräftigen Luftstrom (Turbinengebläse) mit konstanter Geschwindigkeit geschüttelt. Nun wurde Hahn E geöffnet und die Chloraufnahme durch regelmässige Druckablesungen gemessen. Die Korrektur, die an dem Ausgangsdruck p_0 durch Erfüllen des leeren Raumes F, E bis A anzubringen war, wurde durch Leerversuche bestimmt. Nach Beendigung des Versuches wurde das Kölbchen A abgenommen, gereinigt, frisch beschickt und auf dem Umwege über F neu evakuiert, so dass die Chlorfüllung des Apparates für den nächsten Versuch erhalten blieb.

Die Behandlung der Versuchsergebnisse geschah in folgender Weise: Infolge der Rührung durch Schütteln des Kölbchens kann man die Konzentration des gelösten Chlors als in der ganzen Flüssigkeit gleich annehmen. Ferner ist, soweit die Schüttelung einigermassen konstant und nicht zu heftig ist, die Oberfläche der Flüssigkeit zeitlich konstant. Es muss daher gelten:

$$-\frac{dp}{dt} = \alpha(\beta p - [Cl_2])^{1}),$$

wo p der Druck im Gasraum und $[Cl_2]$ die Konzentration des gelösten Chlors in der Flüssigkeit ist. Voraussetzung dafür ist normale Molekulargrösse des gelösten Chlors. Diese Voraussetzung ist erfüllt[2]). Wählen wir als Einheit der Konzentration die Menge pro ccm, die in unserem Gasraum einschliesslich J den Druck 1 mm bei der Versuchstemperatur (alle Versuche wurden bei 19° C. ausgeführt) ausübt, und als Flüssigkeitsmenge stets 1 ccm, so wird:

$$[Cl_2] = p_0 - p.$$

---

[1]) Vgl. z. B. Adenay und Becker, Phil. Mag. **38**, 317; **39**, 385; **42**, 87 (1919–1921); Krogh, Skand. Arch. Physiol. **23**, 224 (1910).

[2]) Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 613 (1899).

Die Grössen α und β stehen in einem weiter unten näher zu erläuternden Zusammenhang mit dem Invasions- und Absorptionskoeffizienten. Es wurden zunächst die $\frac{dp}{dt}$ aus den gemessenen Druck- und Temperaturdifferenzen berechnet und sodann graphisch ausgeglichen, d. h. im allerersten Teil der Kurve, wo die Differenzenquotienten grobe Entstellungen bedingen, durch Anlegen der Tangente an die empirische Kurve, späterhin nur unter dem Gesichtspunkt, dass die Werte auf einer glatten Kurve liegen müssen. Nunmehr wurde zunächst β aus zwei Punkten in folgender Weise berechnet. Es ist

$$\frac{\left(\frac{dp}{dt}\right)_1}{\beta p_1 - [Cl_2]_1} = \alpha = \frac{\left(\frac{dp}{dt}\right)_2}{\beta p_2 - [Cl_2]_2},$$

also

$$\beta = \frac{\left(\frac{dp}{dt}\right)_1 [Cl_2]_2 - \left(\frac{dp}{dt}\right)_2 [Cl_2]_1}{\left(\frac{dp}{dt}\right)_1 p_2 - \left(\frac{dp}{dt}\right)_2 p_1}.$$

Die beiden Punkte wurden nach dem Gesichtspunkt ausgewählt, ob sie gut auf der Geraden liegen, die der geometrische Ort der gegen $[Cl_2]$ aufgetragenen $\frac{dp}{dt}$ ist. (Die Linie ist eine Gerade, solange sich p prozentisch nicht oder, wie hier, nur wenig ändert.) Darauf wurde aus jedem Punkt aus p, $\frac{dp}{dt}$, $[Cl_2]$ und β der Wert α berechnet, und α aus dem Gebiet, wo es konstant blieb, gemittelt.

Die Tabelle 1 enthält die Resultate.

Als Mittel aller fünf Versuche erhält man:

$\alpha = 0{\cdot}052 \pm 0{\cdot}005$ (mittlerer Fehler des Mittelwerts)

$\beta = 0{\cdot}143 \pm 0{\cdot}008$.

Benennt man Absorptionskoeffizient das Verhältnis

$$s = \frac{\text{Konzentration im Gasraum}}{\text{Konzentration in der Flüssigkeit}},$$

so haben wir

$$s = \frac{1}{225\beta},$$

da 225 ccm das Volumen der Apparatur ist. Wir erhalten so

$$\underline{s = 0{\cdot}031 \pm 0{\cdot}003 \text{ bei } 19°.}$$

Tabelle 1.

Versuch Nr.	t Sek.	p mm	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Ausgeglichen $\frac{dp}{dt}$	$[Cl_2]$	β aus *	$\alpha \cdot 10^2$	α Mittel
1	0	720			0			
	10	672	2·0	1·93	48		5·7	
	15	664	1·2	1·2	56		4·9	
	20	660	0·8	0·8	60	*	4·0	0·037
	25	656	0·6	0·6	64		3·8	
	30	654	0·4	0·51	66		3·8	
	35	652	0·3	0·42	68	0·1216	3·8	
	40	651	0·2	0·35	69		3·5	
	45	650	0·3	0·3	70		3·3	
	50	648	0·35	0·25	72		3·6	
	55	646·5	0·2	0·2	73·5		3·9	
	60	646	0·13	0·17	74		3·8	
	65	645	0·16	0·14	74·8	*	3·8	
	70	644·4	0·146	0·12	75·6		4·3	
	80	643	0·12	0·09	77			
2	0	698			0			
	10	648	2·8	2·62	50	*	6·6	0·064
	15	638	1·8	1·8	60		6·3	
	20	630	1·4	1·24	68		6·4	
	25	624	0·8	0·8	74		6·4	
	30	622	0·5	0·6	76	0·1389	5·8	
	35	619	0·4	0·43	79		6·1	
	40	618	0·26	0·3	80		5·2	
	45	616·4	0·26	0·25	81·6		6·2	
	50	615·4	0·2	0·2	82·4	*	6·5	
	55	614·4	0·16	0·17	83·4		9·0	
	60	613·8	0·133	0·15	84·2		14·1	
	70	612·4	0·12	0·11	85·6			
	80	611·4	0·09	0·09	86·6			
3	0	696			0			
	10	632	2·4	2·19	64		6·9	
	15	626	1·2	1·3	70	*	5·25	
	20	620	1·0	0·9	76		5·0	
	25	616	0·7	0·7	80		5·25	
	30	614	0·5	0·5	82		4·5	
	35	611	0·4	0·4	85	0·1515	5·27	0·053
	40	610	0·2	0·3	86		4·7	
	45	609	0·2	0·23	87		4·34	
	50	608	0·2	0·18	88		4·3	
	55	607	0·2	0·15	89	*	5·0	
	60	606	0·2	0·14	90		7·8	
	70	604	0·12	0·11	92			
	80	603·6	0·08	0·095	92·4			

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	t Sek.	p mm	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Ausgeglichen $\frac{dp}{dt}$	$[Cl_2]$	β aus *	$\alpha \cdot 10^2$	α Mittel
4	0	698			0			
	10	630	2·6	1·94	68		6·2	0·046
	15	622	1·0	1·1	76	*	4·9	
	20	620	0·6	0·8	78		4·0	
	25	616	0·8	0·6	82		3·9	
	30	612	0·6	0·5	86		4·7	
	35	610	0·4	0·4	88	0·1580	4·8	
	40	608	0·24	0·3	90		4·9	
	45	607·6	0·16	0·2	90·4		3·6	
	50	606·4	0·18	0·18	91·6		4·4	
	55	605·8	0·14	0·15	92·2		4·4	
	60	605	0·133	0·13	93	*	5·2	
	70	603·8	0·09	0·09	94·2		8·2	
	80	603·2	0·06	0·065	94·8		13·0	
5[1])	0	738			0			
	10	640	2·6	2·3	63·8		8·3	$0{\cdot}061_5$
	15	630	1·6	1·5	70·2		7·5	
	20	624	1·0	1·0	74·1		6·6	
	25	620	0·8	0·8	76·8		6·8	
	30	616	0·7	0·6	79·3		6·9	
	35	614	0·4	0·42	80·6	(0·1430)	5·8	
	40	612	0·3	0·3	81·9		5·4	
	45	611	0·2	0·26	82·6		5·5	
	50	610	0·22	0·22	83·2		5·5	
	55	608·8	0·2	0·19	84		6·2	
	60	608	0·2	0·16	84·6		6·7	
	70	606·8	0·11	0·12	85·3		8·6	
	80	605·8	0·08	0·09	86		15·0	

Bisher gemessen sind folgende Werte (siehe Tabelle 2).

Diese von verschiedenen Beobachtern nach verschiedenen Methoden von verschiedenen Gesichtspunkten aus gemachten Messungen ergeben zwar einen eindeutigen Anstieg des Koeffizienten, also Abfall der Löslichkeit mit steigender Temperatur, es liegen jedoch, logarithmisch aufgetragen, keine drei von ihnen hinreichend auf einer geraden Linie, um die Lösungswärme eindeutig zu berechnen. Es ergeben sich Werte zwischen 44 und 256 cal., deren Mittelung wohl zwecklos ist.

[1]) Bei diesem Versuch wurde eine grössere, unbekannte Menge CCl_4 angewandt. Daher sind die $[Cl_2]$ nicht gleich $p_0 - p$, sondern es wurde nach eingetretener Sättigung unter Benutzung des Mittels für β aus den anderen vier Versuchen die Menge CCl_4 und damit die wahren $[Cl_2]$ berechnet. Der Versuch liefert daher einen selbständigen Wert nur für α.

Tabelle 2.

Temp. in Grad	s	Beobachter	Methode
0	0·0120	Jakowkin l. c.	Überführung
13	0·0166	Perkin[1])	Sättigung
15	0·01937	Jones[2])	Überführung
19	0·031	Diese Arbeit	Invasion

Der Invasionskoeffizient ist die Anzahl Mole, die bei der Differenz 1 Atm. zwischen dem Druck in der Gasphase und dem osmotischen Druck in der Lösung pro Sekunde durch einen Quadratzentimeter der Oberfläche gehen. Er berechnet sich aus α, β, dem Volumen 225 ccm der Apparatur und der Oberfläche der Flüssigkeit. Letztere ist beim Schüttelversuch nicht genau definiert, jedoch wurde so geschüttelt, dass sie wohl im Mittel als grösster Kugelkreis angenommen werden kann. Es ist dafür eine Unsicherheit von 10% eingesetzt. Man erhält so für den Invasionskoeffizienten i:

$$10^5 i = 2{\cdot}2 \pm 0{\cdot}5 \text{ bei } 19°.$$

[1]) Journ. Chem. Soc. **65**, 27 (1894). Der Absorptionskoeffizient ist aus der angegebenen Sättigungskonzentration unter Annahme normalen Atmosphärendrucks und des Ausdehnungskoeffizienten von CCl_4 nach Herz und Rathmann [Chem.-Ztg. **146** (1917)] aus der Dichte bei 4° berechnet.

[2]) Journ. Chem Soc. **99**, 392 (1911).

Über Eigenschafts-Zusammensetzungs-Kurven binärer Flüssigkeitsgemische.

Von

L. Frank.

(Eingegangen am 23. 8. 24.)

Zur Berechnung von Eigenschaften binärer Gemische in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung sind einerseits von van der Waals[1]) Formeln gegeben worden, welche die $p - x$-Kurven betreffen; aber als Exponentialformeln sind sie, ebenso wie die Duhem-Margulessche Beziehung, so kompliziert, dass sie kaum angewendet wurden. Andererseits hat Dolezalek[2]) einen ganz neuen Weg eingeschlagen zur Berechnung von $v - x$, $p - x$ und einigen anderen Eigenschaftskurven, indem er immer Additivität und Verbindungsbildung annimmt, und da seine Formeln einfach sind, hat er viele Gemische gut berechnen können. Im folgenden soll nun gezeigt werden, dass auch mittels der Zustandsgleichung — ohne Annahme von Additivität oder Verbindungsbildung — einfache Formeln für eine Reihe Eigenschaftskurven erhalten werden können, mit denen man gute Werte berechnen kann.

Zu ihrer Ableitung wendet man den Maxwellschen Dimensionsbegriff auf eine Zustandsgleichung an. Benutzen wir hier die van der Waalssche Gleichung, da sie, mit nur drei Konstanten, auf einfache Verhältnisse führt. In der Gleichung für Gemische

$$\left(p + \frac{a_x}{v^2}\right)(v - b_x) = R \cdot T$$

[1]) van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908); **98**, 395 (1920); letzte Arbeit. Ferner sei verwiesen auf Kuenen, Verdampfen und Verflüssigen. Lecat, Azéotropisme; Kremann, Eigenschaften binärer Flüssigkeitsgemische. In den beiden letzteren Werken findet sich auch die grosse Literatur.

setzt man bei binären Gemischen

$$a_x = a_1 x^2 + 2 a_{12} x (1 - x) + a_2 (1 - x)^2$$

und

$$b_x = b_1 x^2 + 2 b_{12} x (1 - x) + b_2 (1 - x)^2,$$

wo a_1 und a_2 bekannte Bedeutung haben, ebenso wie b_1, b_2, während a_{12} in seiner Abhängigkeit von den a- und b-Werten oder anderen Einflüssen nicht weiter berechenbar ist. Für b_{12} gilt nach Lorentz:

$$2 \sqrt[3]{b_{12}} = \sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}.$$

x soll bezogen werden auf Molprozente der Flüssigkeit oder des Dampfes.

Wendet man nun das Dimensionsprinzip auf die zweite Klammer links in der ersten Formel an, so ist:

$$\mathrm{Dim}\,[v] = \mathrm{Dim}\,[b_x] \qquad \text{oder} \qquad v = k_1 \cdot b_x;$$

aus der ersten Klammer folgt dann

$$\mathrm{Dim}\,[p] = \mathrm{Dim}\,\frac{[a_x]}{[b_x^2]} \qquad \text{oder} \qquad p = k_2 \cdot \frac{a_x}{b_x^2}.$$

Für T ergibt sich

$$\mathrm{Dim}\,[T] = \mathrm{Dim}\,\frac{[a_x]}{[b_x^2]} \cdot \mathrm{Dim}\,[b_x] \quad \text{oder} \quad T = k_3 \cdot \frac{a_x}{b_x}.$$

Diese drei Funktionen sind schon von van der Waals und Kuenen benutzt worden zur Bestimmung des Kurvenverlaufes bei kritischen Gemischen, wo die k bekannte Werte haben. Will man diese Funktionen aber bei anderen Bedingungen benutzen, so ist folgendes zu bedenken:

Schreiben wir die drei Funktionen aus, so wird

$$v_{T_p} = k_1 [b_1 x^2 + 2 b_{12} x (1 - x) + b_2 (1 - x)^2]$$

$$p_{v_T} = k_2 \frac{a_1 x^2 + 2 a_{12} x (1 - x) + a_2 (1 - x)^2}{[b_1 x^2 + 2 b_{12} x (1 - x) + b_2 (1 - x)^2]^2}$$

$$T_{p_v} = k_3 \frac{a_1 x^2 + 2 a_{12} x (1 - x) + a_2 (1 - x)^2}{b_1 x^2 + 2 b_{12} x (1 - x) + b_2 (1 - x)^2}.$$

v_{T_p} darf gesetzt werden, da bei v geringe Änderungen von p (welche im Intervall $x = 0$ bis $x = 1$ eintreten werden) ohne Einfluss sind, wenn T konstant bleibt, und nur das Flüssigkeitsvolum betrachtet wird. Ebenso dürfen wir p_{v_T} schreiben, wenn die beiden letzten Bedingungen gelten, und v sich wenig ändert. Schliesslich dürfen wir auch T_{p_v} schreiben, wenn wir das Gemisch beim Siedepunkt betrachten (oder wenn sonst der Druck konstant bleibt), und v sich wenig ändert. Ist dies nicht mehr der Fall, wie bei kritischen Bedingungen, so darf man die Formeln nicht ohne weiteres anwenden.

Die k-Werte sind jetzt unbekannt, und zu ihrer Bestimmung hat man für $x = 0$ und $x = 1$:

$$v_1 = k_1 b_1; \quad v_2 = k_1 b_2, \quad \text{d. h.} \quad \frac{v_1}{b_1} = \frac{v_2}{b_2}.$$

$$p_1 = k_2 \cdot \frac{a_1}{b_1}; \quad p_2 = k_2 \cdot \frac{a_2}{b_2}, \quad \text{d. h.} \quad p_1 \cdot \frac{b_1^2}{a_1} = p_2 \cdot \frac{b_2^2}{a_2}.$$

$$T_1 = k_3 \cdot \frac{a_1}{b_1}; \quad T_2 = k_3 \cdot \frac{a_2}{b_2}, \quad \text{d. h.} \quad T_1 \cdot \frac{b_1}{a_1} = T_2 \cdot \frac{b_2}{a_2}.$$

Die zwei Komponenten müssten also jedesmal in bezug auf die einzelnen Grössen in übereinstimmenden Zuständen sein. Für Siedepunkte (und Schmelzpunkte vielleicht auch) trifft dies zu, da $T_s \sim \frac{2}{3} T_k$[1]), ebenso für p, solange die Drucke nicht zu hoch sind; bei den Volumina ist es wohl nicht immer der Fall.

Bei Berechnung der $p - x$- und $T - x$-Kurven zeigte sich aber, dass selbst, wenn $p_1 \cdot \frac{b_1^2}{a_1}$ nicht gleich $p_2 \cdot \frac{b_2^2}{a_2}$ und $T_1 \cdot \frac{b_1}{a_1}$ nicht gleich $T_2 \cdot \frac{b_2}{a_2}$ ist, immer noch gute Übereinstimmung zu erzielen ist, so dass also eine wesentlich weitere Anwendung der Formeln möglich ist.

Führen wir nun die k-Werte ein, so wird

$$v = v_1 x^2 + K_1 x(1-x) + v_2 (1-x)^2$$

$$p = \frac{p_1 b_1^2 x^2 + K_2 x(1-x) + p_2 b_2^2 (1-x)^2}{[b_1 x^2 + 2 b_{12} x(1-x) + b_2 (1-x)^2]^2}$$

$$T = \frac{b_1 T_1 x^2 + K_3 x(1-x) + T_2 b_2 (1-x)^2}{b_1 x^2 + 2 b_{12} x(1-x) + b_2 (1-x)^2}.$$

In diesen Funktionen sind noch die K-Werte unbekannt, und sie können leider nur empirisch bestimmt werden durch Benutzung je eines experimentell gemessenen Wertes, so dass man hat:

$$K_1 = \frac{v - v_1 x^2 - v_2 (1-x)^2}{x(1-x)}$$

$$K_2 = \frac{p b_x^2 - p_1 b_1^2 x^2 - p_2 b_2^2 (1-x)^2}{x(1-x)}$$

$$K_3 = \frac{T b_x - b_1 T_1 x^2 - b_2 T_2 (1-x)^2}{x(1-x)}.$$

Bei den unten folgenden Berechnungen ist immer nur ein einziger (kenntlich gemachter) Wert den Messungen entnommen; ich habe also nie einen Mittelwert für K gebildet.

[1]) Nernst, Theoret. Chem. S. 238.

Setzt man kürzer:

$$v_1 + v_2 - K_1 = \lambda'; \qquad K_1 - 2v_2 = \mu'; \qquad v_2 = \nu';$$

so wird

$$v = \lambda' x^2 + \mu' x + \nu'.$$

Ferner mit

$$p_1 b_1^2 + p_2 b_2^2 - K_2 = \alpha_1; \quad K_2 - 2p_2 b_2^2 = \beta_1; \quad p_2 b_2^2 = \gamma_1;$$
$$T_1 b_1 + T_2 b_2 - K_3 = \alpha_2; \quad K_3 - 2b_1 T_1 = \beta_2; \quad T_2 b_2 = \gamma_2;$$
$$b_1 + b_2 - 2b_{12} = \lambda; \quad 2b_{12} - 2b_2 = \mu; \quad b_2 = \nu;$$

$$p = \frac{\alpha_1 x^2 + \beta_1 x + \gamma_1}{[\lambda x^2 + \mu x + \nu]^2},$$

$$T = \frac{\alpha_2 x^2 + \beta_2 x + \gamma_2}{\lambda x^2 + \mu x + \nu}.$$

In $p - x$ und $T - x$ sind nur die α-, β-, γ-Werte Temperaturfunktionen; λ, μ, ν haben in beiden die gleichen Werte und gelten bei allen Temperaturen.

Man sieht aus

$$\frac{dv}{dx} = 2\lambda' x + \mu' = 0,$$

dass $v - x$ nur einen extremen Wert haben kann, wie es auch meist der Fall ist. Darf man λ' gegen μ' und ν' vernachlässigen, so wird $v - x$ annähernd linear, wie es manchmal vorkommt. Ferner ist

$$\frac{dp}{dx} = \frac{a' b^2 - 2abb'}{b^2},$$

oder geordnet:

$$2\alpha_1 \lambda_1 x^3 + 3\beta_1 \lambda_1 x^2 + x(4\gamma_1 \lambda_1 + \beta_1 \mu_1 - 2\alpha_1 \nu_1) + 2\gamma_1 \mu_1 - \beta_1 \nu_1 = 0,$$

d. h. $p - x$ kann drei extreme Werte haben. Schliesslich ist

$$\frac{dT}{dx} = \frac{a' b - ab'}{b^2}$$

oder

$$x^2(\alpha_2 \mu_2 - \beta_2 \lambda_2) + 2x(\alpha_2 \nu_2 - \gamma_2 \lambda) + \beta_2 \nu - \gamma_2 \mu = 0,$$

d. h. $T - x$ kann zwei extreme Werte haben. Daneben können in $p - x$ und $T - x$ noch Wendepunkte usw. vorkommen. Darf man λ gegen μ und ν vernachlässigen, so werden die Funktionen einfacher. Sind α, λ, μ zu vernachlässigen, so werden wir annähernd lineares Verhalten haben, denn es ist dann

$$\lambda = b_1 + b_2 - 2b_{12} = 0; \qquad \mu = 2b_{12} - b_2 = 0;$$

d. h.:

$$b_1 = b_2.$$

$$\alpha_1 = (p_1 + p_2) b_1^2 - K_2 = 0; \quad K_2 = b_1^2 (p_1 + p_2); \quad \beta_1 = b_1^2 (p_1 - p_2);$$

oder

$$\alpha_2 = (T_1 + T_2) b_1 - K_3 = 0; \quad K_3 = b_1 (T_1 + T_2); \quad \beta_2 = b_1 (T_1 - T_2).$$

Will man andere Eigenschaftskurven ableiten, so betrachtet man sie als Funktionen von v, p, T. Es ist für den Ausdehnungskoeffizienten l

$$\text{Dim}\,[T]\cdot\text{Dim}\,[l]=1$$

oder

$$l=\frac{k_4}{T}=\frac{k_4 b_x}{a_x}$$

und nach Einführung der Bedingungen für $x=0$ und $x=1$

$$l=\frac{l_1 l_2(\lambda x^2+\mu x+\nu)}{l_2 b_1 x^2+K x(1-x)+l_1 b_2(1-x)^2}\,.$$

Bekanntlich ist in grosser Annäherung die Oberflächenspannung S eine lineare Funktion der Temperatur:

$$S=c(T_k-T),$$

oder

$$\text{Dim}\,[S]=\text{Dim}\,[T],$$

d. h.:

$$S=k_5\frac{a_x}{b_x},$$

oder ausgeschrieben:

$$S=\frac{S_1 b_1 x^2+S_{12}x(1-x)+S_2 b_2(1-x)^2}{b_1 x^2+2b_{12}x(1-x)+b_2(1-x)^2}\,.$$

Eine theoretisch befriedigendere Ableitung der $S-x$-Funktion folgt aus dem Onnesschen „Gleichförmigkeitsprinzip“ [1], wonach für S gelten würde:

$$\text{Dim}\,[S]=\text{Dim}\,[a_x][b_x^{-5/3}];$$

aber hiernach lassen sich keine guten Werte errechnen. Ferner folgt aus dem Gleichförmigkeitsprinzip für die Viskosität η

$$\text{Dim}\,[\eta]=\text{Dim}\,[a_x^{1/2}]\,[b_x^{-7/6}],$$

aber auch hiernach lassen sich nicht gute Werte erzielen. Durch probieren fand ich, dass

$$\eta=k_6\cdot\frac{a_x}{b_x^2},$$

oder ausgeschrieben

$$\eta=\frac{\eta_1 b_1^2 x^2+\eta_{12}x(1-x)+\eta_2 b_2^2(1-x)^2}{[b_1 x^2+2b_{12}x(1-x)+b_2(1-x)^2]^2}$$

gute Werte bei vielen Gemischen gibt.

Für die Kompressibilität $\varkappa$ wird, da [2]

$$\text{Dim}\,[\varkappa]=[p]=1$$

$$\varkappa=k\cdot\frac{b_x^2}{a_x}\,.$$

[1] Akad. Amsterdam, Vol. 21 und Arch. Neerl. **30**, 128.

[2] Nernst, Theoret. Chemie, 63.

Es ist leicht, weitere Formeln abzuleiten; ich möchte aber nur noch hinweisen auf eine Formel für die Teildrucke π_n, die sich aus der Zerlegung der Gesamtdruckformel ergibt. Da $p = \pi_1 + \pi_2$, kann man setzen

$$\pi_1 = \frac{a_1 x^2 + K_2' x(1-x)}{[\lambda x^2 + \mu x + \nu]^2} \qquad \pi_2 = \frac{a_2 (1-x)^2 + K_2'' x(1-x)}{[\lambda x^2 + \mu x + \nu]^2}$$

so dass man nichtlogarithmische Formeln für die Teildrucke erhält, die auch anschaulich sind. Da aber nur die Beziehung $K_2 = K_2' + K_2''$ besteht, muss man etwa K_2' aus einem experimentellen Wert noch besonders bestimmen. Dividiert man $\pi - x$ links durch p_1 (bzw. p_2), so sieht man, dass rechts nur noch $\frac{K}{p}$ von T abhängt, und da K_2' wie p_2 sich wohl in gleicher Weise mit T ändern werden, sieht man, dass $\frac{\pi_n}{p_n}$ fast unabhängig von T ist, eine Tatsache, die Rosanoff[1] schon empirisch fand.

Nachfolgende Berechnungen zeigen, dass bei den meisten Gemischen gute Werte zu erzielen sind. Interessant ist die ziemliche Übereinstimmung der $\eta - x$-Werte, welche sogar bei Alkohol-Wasser (Nr. 40) das Maximum deutlich zeigt; dies deutet wohl darauf hin, dass sich bei dieser Eigenschaft Assoziation nicht so stark geltend macht, im Gegensatz zu den $T - x$- und $p - x$-Kurven. Letztere besonders sind sehr empfindlich für Assoziation und Verbindungsbildung — wenn genaue Daten vorhanden sind, wie sie vor allem die schöne Schmidtsche Methode liefert. So hatte ich zuerst angenommen, dass Chloroform-Aceton monomolekular berechenbar ist, da $p - x$ und $T - x$, wie $S - x$ gute Werte gaben. Die Schmidtschen Werte für $p - x$ im Intervall 0° bis 55° lassen sich aber nach meiner Formel nicht mehr gut berechnen, und da auch die $v - x$-Kurve unregelmässig ist, muss man mit Dolezalek annehmen, dass Verbindungsbildung oder Assoziation vorliegt. Von den vielen anderen Gemischen, welche ich nicht als monomolekular berechnen konnte, erwähne ich nur: Schwefelkohlenstoff-Aceton, Benzol-Methylalkohol und -Äthylalkohol und -Essigsäure und -Schwefelkohlenstoff; alle $p - x$- und $T - x$-Kurven mit Wasser. Dass bei Benzol-Essigsäure und Toluol-Essigsäure (Nr. 2, 3, 4) so wenig Übereinstimmung ist, kommt wohl von der Assoziation der Essigsäure[2]). Die Gemische mit Wasser musste man wohl als ternäre

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 641 (1910).

[2]) Nernst, Theoret. Chemie, S. 564.

Gemische berechnen, etwa mit $(H_2O)_m$ und $(H_2O)_n$, doch fehlen dafür die nötigen Daten. Die nicht berechenbaren Gemische haben also fast immer eine assoziierende Komponente. Andererseits ist z. B. $T - x$ für Äther-Methylalkohol und -Äthylalkohol ziemlich gut berechenbar, trotzdem beide Alkohole sicher assoziiert sind. Die $p - x$-Kurven wurden bei monomolekularem x aber wohl grössere Abweichungen zeigen.

Von grossem Interesse ist, dass $p - x$ für Methyl-Äthylalkohol so gut zu berechnen ist (Nr. 14), denn da beide assoziiert sind, dürfte man hier gar nicht mit monomolekulurem x rechnen. Die Erklärung kann hier wohl nur sein, dass in dem von Schmidt beobachteten Temperaturintervall, 20° bis 100°, beide Komponenten in annähernd gleichem Grade assoziiert sind. Denn so wird in der Formel für x

$$x = \frac{\frac{a}{Am}}{\frac{a}{Am} + \frac{b}{Mn}}$$

wo bedeutet

für Alkohol:

A Molekulargewicht, m Anzahl Mole, a g in Lösung,

für Methylalkohol:

M Molekulargewicht, n Anzahl Mole, b g in Lösung,

für $m = n$:

$$x = \frac{\frac{a}{A}}{\frac{a}{A} + \frac{b}{M}}$$

also wie bei monomolekularer Berechnung. Damit wäre das „normale" Verhalten anomaler Komponenten erklärt[1]). Auch die $T - x$-Kurve dieses Gemisches lässt sich gut berechnen. Vielleicht ist für ähnliche Gemische Gleiches zu erwarten.

Über die Abhängigkeit der K-Werte lässt sich bis jetzt nicht aussagen, wie sie von den a- und b-Werten der reinen Gemische abhängen; im allgemeinen sind sie etwas kleiner als die Summe von $k_a a_n$. Es ist aber auch fraglich, ob überhaupt eine Zustandsgleichung etwas aussagen kann über diese Grösse, von der man nicht recht weiss, ob sie physikalischen oder chemischen Charakter hat.

[1]) A. Schulze, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 109 (1922).

1. Tetrachlorkohlenstoff-Äthylacetat (49·9°).

$$P = \frac{-19{\cdot}63x^2 + 48{\cdot}38x + 57{\cdot}69}{(0{\cdot}0057x^2 + 0{\cdot}1152x + 0{\cdot}4342)^2}$$

$K = 0{\cdot}016376.$

x $C_2H_3OOC_2H_5$	P gef.	P ber.
0	306	—
0·1978	316·5	318·1
0·2149	317·8	318·6
0·3265	317·1	320
0·4250	316·1	318·7
0·5984	311·5	312
0·6838	306·9	K
0·7481	303·3	302·5
0·8064	299·1	298
0·8488	295·9	291·8
1	280·5	—

2. Essigsäure-Toluol (69·94°).

$$P = \frac{-44{\cdot}7x^2 + 99{\cdot}5x + 30{\cdot}515}{(0{\cdot}01x^2 + 0{\cdot}1696x + 0{\cdot}4737)^2}$$

$K = 0{\cdot}01605.$

x $C_6H_6CH_3$	P gef.	P ber.
0	—	—
0·125	175·3	—
0·231	195·6	172·4
0·3121	204·9	193·8
0·4019	213·5	205·5
0·486	218·9	214
0·5549	221·3	K
0·5912	223·4	220·5
0·678	225	221
0·289	222·7	220
0·9058	216·6	213·3
0·9565	210·7	207·8
1	—	20

3. Essigsäure-Toluol (80°).

$$P = \frac{-64{\cdot}48x^2 + 147{\cdot}1x + 45{\cdot}39}{N^2}$$ [1]

$K = 0{\cdot}02379.$

x $C_6H_5CH_3$	P gef.	P ber.
0	202·3	—
0·0402	229·3	234·6
0·0893	250	248·4
0·356	312	312
0·5042	326·8	K
0·6333	332	329
0·7009	333·6	326·3
0·8584	324	316
0·911	317·5	310·7
1	300	—

4. Essigsäure-Benzol (49·9°).

$$P = \frac{-24{\cdot}74x^2 + 82{\cdot}69x + 12{\cdot}34}{(0{\cdot}0016x^2 + 0{\cdot}0366x + 0{\cdot}4737)^2}$$

$K = 0{\cdot}010737.$

x C_6H_6	P gef.	P ber.
0	—	—
0·1565	126	107
0·339	175	160·4
0·4166	189·5	177·4
0·6034	224	220·8
0·7021	236	232·5
0·7911	245	K
0·8286	253	250
0·9165	261	262
1	—	—

5. Aceton-Äther (30°).

$$P = \frac{-5{\cdot}04x^2 - 178{\cdot}5x + 232{\cdot}6}{(0{\cdot}0116x^2 - 0{\cdot}195x + 0{\cdot}6)^2}.$$

x $(CH_3)_2CO$	P gef.	P ber.
0	646	—
0·1327	637	633
0·2509	616·9	615·6
0·3454	597	597·5
0·4958	557·8	K
0·6507	502·7	500·3
0·7047	479·7	476·1
0·8381	409·6	402
0·9337	337·8	336·3
0·9799	297·4	299·8
1	282·7	—

6. Schwefelkohlenstoff-Benzol (25°).

$$P = \frac{-4651x^2 + 3385x + 3755}{(0{\cdot}15x^2 + 1{\cdot}746x + 3{\cdot}225)^2}.$$

x C_6H_6	P gef.	P ber.
0	361	—
0·1153	337·4	347·5
0·1824	323·1	335
0·3002	298·7	288·5
0·4388	266·9	268·9
0·4986	251·1	K
0·5738	233·6	227·9
0·7663	177·8	167·4
0·8714	144	134·5
0·9419	117·4	112·6
1	94·9	—

[1] Nenner wie bei 2.

7. Chloroform-Aceton.

$$P = \frac{4450x^2 - 5264x + 5979}{(0{\cdot}0105x^2 + 0{\cdot}023x + 4{\cdot}1665)^2}.$$

$x\ CHCl_3$	P gef.	P ber.
0	344·5	—
0·0588	332·4	327
0·1203	320·1	311·3
0·1818	308	306·2
0·2704	290·5	280·2
0·3568	273·5	267·5
0·405	266·9	262·2
0·493	255·7	K
0·5516	250·8	253·1
0·661	248·8	254·2
0·7997	261·9	262
0·9175	280·1	277·9
1	293·1	—

8. Tetrachlorkohlenstoff-Benzol.

$$P = \frac{-1123x^2 - 118x + 7029}{(0{\cdot}025x^2 - 0{\cdot}804x + 5{\cdot}121)^2}.$$

$x\ CCl_4$	P gef.	P ber.
0	268	—
0·0507	272	268·1
0·117	277·6	277
0·1758	281·5	281·2
0·2515	285·4	286·2
0·3953	294·5	K
0·56	301	304
0·6755	305·2	305·7
0·7652	306·8	307·5
1	307	—

9. Stickstoff-Sauerstoff.

$$P = \frac{2{\cdot}57x^2 + 10{\cdot}968x + 19{\cdot}51}{(0{\cdot}0015x^2 + 0{\cdot}021x + 0{\cdot}1397)^2}.$$

$x\ N$	P gef.	P ber.
0	100	—
0·1	155	151
0·2	206	200
0·3	253	247
0·4	296	293
0·5	337	K: 0·001487
0·6	377	379
0·7	416	419
0·8	455	458
0·9	494	495
1	531	

10. Benzol-Äther.

x Äther	20°		30°		60°		70°	
	P gef.	P ber.	P gef.	P ber.	P gef.	P ber.	P gef.	P ber.
0	76·5	—	185·5	—	395·5	—	551·5	—
0·1	113·5	112·6	257·5	254·5	525	523	718	714
0·2	150	149	329·5	326	654	654	838	881
0·3	186·5	185	399	396·6	783	785	1061	1053
0·4	222·5	221	471·5	469	911	919	1232	1227
0·5	257·5	214·13	542·5	529·2	1052	1057·41	1405	1475·67
0·6	294	293	612·5	616	1184	1185	1580	1584
0·7	331·5	328	688	690	1320	1320	1767	1765
0·8	367	364	763	764	1460	1454	1949	1946
0·9	402·5	399	833	838	1599	1588	2135	2129
1	434·5	—	912	—	1731	—	2310	—

11. Benzol-Chloroform.

$x\ CHCl_3$	20°		40°		60°		80°		100°	
	P gef.	P ber.	P gef.	P ber.	P gef.	P ber.	P gef.	P ber.	P gef.	P ber.
0	76·5	—	185·5	—	394	—	755	—	1344	—
0·1	87	85	201	200	425	428	804	810	1442	1436
0·2	95·5	93	216	219	459	461	863	867	1538	1530
0·3	103·5	102	232	231	493	496	926	627	1629	1630
0·4	111·5	111	249	249	533	531	990	989	1739	1732
0·5	120	125·45	266	211·56	567	525·36	1053	1046·33	1839	1880·8
0·6	128	129	289	285	602	594	1122	1118	1945	1949
0·7	137	138	307	305	638	631	1193	1187	2055	2063
0·8	145	147	330	326	677	678	1264	1258	2169	2234
0·9	155	156	353	348	718	716	1338	1331	2296	2230
1	165	—	372	—	754	—	1408	—	2430	—

12. Benzol-Äthylacetat.

$x CH_3COOCH_3$	20°		40°	
	P gef.	P ber.	P gef.	P ber.
0	76·5	—	185·5	—
0·1	94·5	94	228·5	223
0·2	107	110	262	257
0·3	122	124	290	295
0·4	134	136	312	315
0·5	144·5	148·69	335	319·67
0·6	154	155	356	360
0·7	162	162	375	377
0·8	166	167	388	390
0·9	168	170	400	400
1	171	—	407	—

13. Äthylacetat-Methylacetat.

$x\ CH_3COOCH_3$	20°		40°	
	P gef.	P ber.	P gef.	P ber.
0	90·5	—	211	—
0·1	100	99	239	233
0·2	118·5	117	260	255
0·3	117	116	281	276
0·4	125	125	300	297
0·5	123	90·8	318	321·9
0·6	141	141	337·5	338
0·7	149	149	357	357
0·8	158	157	375	375
0·9	166	164	394	390
1	170	—	407	—

14. Äthylalkohol-Methylalkohol.

$x\ CH_3OH$	20°		40°		60°		80°		100°	
	P gef.	P ber.	P gef.	P ber.	P gef.	P ber.	P gef.	P ber.	P gef.	P ber.
0	44	—	135	—	357	—	813	—	1701	—
0·1	49	49	147	146	382	383	858	857	1777	1777
0·2	54	54	160	159	407	408	902	903	1853	1854
0·3	59	63	172	167	432	434	948	950	1929	1929
0·4	64	64	183	183	357	357	992	992	2005	2001
0·5	69	61·75	195	194·92	482	412·1	1037	1025·72	2082	2051·38
0·6	74	74	206	206	504	506	1082	1080	2157	2155
0·7	79	79	218	218	529	530	1127	1124	2234	2229
0·8	84	44	230	230	553	553	1172	1167	2312	2303
0·9	89	88	242	241	578	574	1218	1209	2388	2372
1	94	—	254	—	601	—	1263	—	2464	—

15. Toluol-Benzol.

x C_6H_6	20°		40°		60°		80°		100°		120°	
	Pge.	Pber.	Pgef.	Pber.	Pgef.	Pber.	Pgef.	Pber.	Pgef.	Pber.	Pgef.	Pber.
0	24·5	—	64	—	148	—	299	—	571	—	973	—
0·1	30	29	77·5	80	172	172	346	342	650	639	1110	1092
0·2	36	34	94	92	203	197	396	378	732	721	1243	1219
0·3	41·5	40	109	107	229	224	443	435	812	803	1344	1353
0·4	47	45	122	122	254	250	489	485	892	878	1502	1490
0·5	51	53·26	136	139·225	278	217·75	535	533·59	972	960·72	1628	1101·2
0·6	56	57	148	149	304	305	583	558	1048	1055	1737	1666
0·7	62	62	158	161	329	330	632	633	1128	1136	1882	1899
0·8	67·5	67	168	172	354	354	677	679	1207	1213	2007	2025
0·9	74	72	178	180	374	376	714	721	1283	1283	2132	2141
1	76·5	—	186	—	394	—	755	—	1344	—	2243	—

Werte für die Konstanten der Gemische Nr. 10—15.

$t°$	$\alpha \cdot 10^3$	$\beta \cdot 10^3$	$\gamma \cdot 10^3$	$\lambda \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^3$	$\nu \cdot 10^3$
			10. Benzol-Äther.			
20	3·503	10·116	2·007	0·029	0·85	5·121
40	8·5	19·47	4·865	—	—	—
60	14·93	36·67	10·372	—	—	—
70	21·96	46·75	14·46	—	—	—
			11. Benzol-Chloroform.			
20	— 0·533	1·436	2·007	0·051	— 0·972	5·121
40	— 0·14	1·83	4·865	—	—	—
60	— 1·73	4·7	10·33	—	—	—
80	— 1·7	6·73	19·8	—	—	—
100	— 2·7	10·3	35·25	—	—	—
			12. Benzol-Äthylacetat.			
20	— 2·396	4·682	2·007	0·006	— 0·116	5·121
40	— 4·594	9·947	4·865	—	—	—
			13. Äthylacetat-Methylacetat.			
20	— 1·208	1·923	3·578	0·202	— 1·348	6·305
40	— 3·306	5·135	8·389	—	—	—
			14. Äthylalkohol-Methylalkohol.			
20	— 0·1845	0·5138	0·6201	0·018	— 0·578	3·755
40	— 0·45	1·1114	1·9033	—	—	—
60	— 0·994	2·034	5·034	—	—	—
80	— 1·5	2·801	11·462	—	—	—
100	— 2·5	3·415	23·985	—	—	—
			15. Toluol-Benzol.			
20	— 0·208	1·1686	1·0457	1·06	— 2·47	6·533
40	— 1·615	3·762	2·7315	—	—	—
60	— 1·106	5·124	6·317	—	—	—
80	— 0·94	8·07	12·67	—	—	—
100	— 1·11	11·99	24·365	—	—	—
120	— 0·85	18·16	41·52	—	—	—

16. Chlorkohlenstoff-Äthylacetat.

a) $\pi_1 = \dfrac{32{\cdot}28x^2 + 54{\cdot}16x}{(0{\cdot}0057x^2 + 0{\cdot}1152x + 0{\cdot}4342)^2}$. b) $\pi_2 = \dfrac{-51{\cdot}36x^2 - 6{\cdot}33x + 57{\cdot}69}{(0{\cdot}0057x^2 + 0{\cdot}1152x + 0{\cdot}4342)^2}$.

x COl_4	π_1 gef.	π_1 ber.	π_2 gef.	π_2 ber.
0·09	43·4	28·7	276·8	285
0·1978	67	57	249·5	260
0·3265	103	94·6	214	224·7
0·425	126·5	123	189·6	195
0·5984	175	172	136·5	143·6
0·6838	196·5	K: 0·005416	110·4	K: 0·010905
0·8488	239·7	240·9	56·2	53

17. Chlorkohlenstoff-Benzol[1]).

$\pi_1 = \dfrac{-2087x^2 + 7075x}{(0{\cdot}025x^2 - 0{\cdot}804x + 5{\cdot}121)^2}$.

x CCl_4	π gef.	π ber.
0·1	30·7	30
0·2	61·4	60·6
0·3	92·7	91
0·4	122·8	122
0·5	153	K: 0·007875
0·6	184	184
0·7	215	215
0·8	245	245
0·9	276·6	276

18. Stickstoff-Sauerstoff.

$\pi_1 = \dfrac{3{\cdot}85x^2 + 1164x}{(0{\cdot}0015x^2 + 0{\cdot}029x + 0{\cdot}1397)^2}$.

x N	π gef.	π ber.
0·1	64	59
0·2	124	117
0·3	253 180	174
0·4	296 232	229
0·5	283	K: 0·001164
0·6	377 332	335
0·7	381	386
0·8	431	436
0·9	481	484

19. Chloroform-Toluol.

$T = \dfrac{236{\cdot}1x^2 - 1{\cdot}242x + 2494{\cdot}5}{0{\cdot}157x^2 - 2{\cdot}24x + 6{\cdot}533}$.

x $CHCl_3$	T beob.	T ber.
0	108·92	—
0·0786	103·58	104·2
0·1596	98·73	99·6
0·2546	93·38	94·8
0·3464	88·3	90·7
0·4333	83·94	84·7
0·544	78·17	K
0·6466	73·65	74·4
0·747	69·67	70·3
1	61·33	—

20. Essigsäure-Benzol.

$T = \dfrac{265x^2 - 217x + 1809}{0{\cdot}008x^2 - 0{\cdot}39x + 5{\cdot}121}$.

x CH_3COOH	T beob.	T ber.
0	80·24	—
0·3549	84·72	81·2
0·5461	88·96	87·8
0·6196	90·85	K
0·7007	93·99	95·5
0·7503	96·23	98·6
0·8077	99·44	102·6
0·9109	106·82	110·9
0·9353	109·51	112·8
1	119	—

[1]) Als „gefunden" sind die Werte genommen aus: $\pi = 307\,x$, von dem die Teildrucke kaum abweichen.

21. Schwefelkohlenstoff-Tetrachlorkohlenstoff.

$$T = \frac{127{\cdot}3x^2 - 582{\cdot}6x + 1518{\cdot}3}{0{\cdot}047x^2 - 1{\cdot}06x + 4{\cdot}342}.$$

$x\ CS_2$	T beob.	T ber.
0	76·69	—
0·1106	70·31	71·7
0·2585	63·78	65·15
0·3908	59·32	61
0·5318	55·33	*K*
0·663	52·25	51·4
0·7574	50·35	49·5
0·8604	48·52	48·1
1	46·34	—

22. Äthylenbromid-Toluol.

$$T = \frac{46x^2 - 97{\cdot}9x + 250{\cdot}2}{0{\cdot}22x^2 - 27{\cdot}76x + 65{\cdot}33}.$$

$x\ C_2H_4Br_2$	T beob.	T ber.
0	110·11	—
0·105	111·61	111·3
0·1678	112·63	112·3
0·2385	113·8	113·3
0·3194	115·5	114·5
0·4132	116·68	*K*
0·5229	118·54	118·4
0·6526	121·04	121·2
0·8085	124·33	125·3
1	130·23	—

23. Alkohol-Chloroform.

$$T = \frac{1252x^2 - 2149x + 14022}{-0{\cdot}11x^2 - 4{\cdot}48x + 42}.$$

$x\ C_2H_5OH$	T beob.	T ber.
0	60·93	—
0·175	59·09	58·9
0·3861	60·19	59·5
0·5788	62·18	*K*
0·6342	63·32	63·1
0·7291	65·93	66·15
0·7802	67·69	67·95
0·8418	70·19	70·4
0·8601	72·1	71·2
0·9552	75·61	75·5
1	77·86	—

24. Alkohol-Tetrachlorkohlenstoff.

$$T = \frac{2149x^2 - 4192x + 15206}{0{\cdot}21x^2 - 6{\cdot}22x + 43{\cdot}42}.$$

$x\ C_2H_5OH$	T beob.	T ber.
0	77·2	—
0·079	68·5	73·8
0·1576	66·5	70·95
0·4115	65·5	*K*
0·5666	65·8	66·8
0·6887	66·8	67
0·7748	68·2	70·1
0·821	69·4	70·45
0·901	72·4	73·7
0·9599	75·85	75·9
1	78·9	—

25. Chloroform-Aceton.

$$T = \frac{-809x^2 + 1130x + 13715}{0{\cdot}105x^2 + 0{\cdot}23x + 41{\cdot}665}.$$

$x\ CHCl_3$	T beob.	T ber.
0	56·2	—
0·141	58·34	59·3
0·2045	59·44	60·5
0·2612	60·42	61·4
0·3367	61·6	62·5
0·425	62·84	63·2
0·734	64·36	63·7
0·8625	63·08	62·9
1	61·32	—

26. Tetrachlorkohlenstoff-Benzol.

$$T = \frac{27x^2 - 318x + 1809}{0{\cdot}025x^2 - 0{\cdot}804x + 5{\cdot}121}.$$

$x\ CCl_4$	T beob.	T ber.
0	80·23	—
0·1364	79·36	79·5
0·2573	78·62	78·7
0·3634	78·15	78·2
0·5629	77·57	*K*
0·6203	77·23	77·3
0·7223	77·07	76·9
1	76·69	—

27. Methylalkohol-Aceton.

$$T = \frac{6{\cdot}72x^2 - 36{\cdot}6x + 137{\cdot}37}{0{\cdot}0051x^2 - 0{\cdot}1039x + 0{\cdot}41665}.$$

$x\ CH_3OH$	t gef.	t ber.
0	56·65	—
0·1936	55·8	55·9
0·3653	56·1	56·2
0·4864	57·35	K: 2·381
0·5768	57·3	57
0·6671	58·5	60
0·7457	59·5	59
0·8734	61·8	62
0·9552	63·9	64
1	65·2	—

28. Aceton-Äther.

$$T = \frac{1329x^2 - 6076x + 18483}{1{\cdot}6x^2 - 19{\cdot}5x + 60}.$$

$x\ (CH_3)_2CO$	t gef.	t ber.
0	35	—
0·2142	36	35·5
0·3183	36·9	33·4
0·4316	38·22	37·9
0·5089	39·4	K: 3·089
0·6267	41·7	42
0·7042	43·5	44
0·7657	45	46
0·8735	48·8	50·5
1	56·75	—

29. Benzol-nHexan.

$$T = \frac{13{\cdot}1x^2 - 97x + 264{\cdot}8}{0{\cdot}186x^2 - 0{\cdot}2812x + 0{\cdot}7744}.$$

$x\ C_6H_6$	t gef.	t ber.
0	68·95	—
0·071	68·96	68·7
0·186	69·14	68·8
0·293	69·47	69·4
0·491	70·7	K: 4·326
0·671	72·7	73·4
0·796	74·76	75·4
0·909	77·2	77·7
1	80·2	—

30. Aceton-Benzol.

$$V = 0{\cdot}042x^2 + 0{\cdot}085x + 1{\cdot}141.$$

x	V gef.	V ber.
0	1·141	—
0·1216	1·15	1·52
0·2284	1·164	1·62
0·306	1·172	1·71
0·4654	1·19	K: 2·367
0·705	1·219	1·22
0·7894	1·234	1·35
0·9195	1·254	1·55
1	1·268	—

31. Aceton-Äther (bei 25°).

$$V = -0{\cdot}025x^2 - 0{\cdot}115x + 1{\cdot}413.$$

$x\ (CH_3)_2CO$	$\frac{1}{V}$ beob.	$\frac{1}{V}$ ber.
0	0·7076	—
0·1076	0·7141	0·7144
0·2075	0·7204	0·7205
0·3118	0·7276	0·7274
0·5493	0·745	K
0·6369	0·7352	0·735
0·7285	0·7598	0·7598
0·8585	0·7718	0·7716
0·9341	0·779	0·7787
1	0·7856	—

Auch die Volumkurven vieler Gemische lassen sich so berechnen, wie aus anderen Messungen hervorgeht: Die Kontraktions-x-Kurve vieler Gemische ist eine Parabel mit Maximum für $x = \frac{1}{2}$, abgesehen von Versuchsfehlern. Ein solches Maximum müssen nach der früher abgeleiteten $V - x$-Kurve alle normalen Gemische zeigen[1]). Ist nämlich die $V - x$-Kurve gegeben durch:

$$V = v_1 x^2 + B' x (1 - x) + v_2 (1 - x)^2,$$

dann ist die Kontraktionskurve gegeben durch die Differenz $V - v$, wo v der additiv berechnete Wert ist:

$$v = (v_1 - v_2) x + v_2$$

das ist:

$$V - v = (B' - v_1 - v_2)(1 - x) x$$

eine symmetrische Kurve mit Maximum für $x = \frac{1}{2}$. Es ist also ein Umweg, die Kontraktionskurve zu benutzen, wie es viele Autoren tun. Gibt andererseits diese Kurve nicht das eben erwähnte Bild, so ist dies ein Zeichen, dass die $V - x$-Kurve versagt. Solch ein Fall liegt z. B. vor bei Chloroformaceton, an dem Dolezalek seine Theorie prüfte. Sowohl Deutschmann[2]) wie Hubbard[3]) fanden, dass hier die $V - v$-Kurve ein sehr unregelmässiges (allerdings bei beiden Autoren verschiedenes) Verhalten zeigt, das auf extreme Werte im ersten und letzten Drittel der Kurve deutet.

32. Essigsäure-Benzol bei 30°.

$$S = \frac{-201{\cdot}8 x^2 + 347{\cdot}6 x + 1363{\cdot}8}{-1{\cdot}2 x^2 + 3{\cdot}72 x + 51{\cdot}21}$$

$x\ CH_3COOH$	S beob.	S ber.
0	26·62	—
0·1308	26·09	26·06
0·3034	25·62	25·49
0·4527	25·3	25·2
0·563	25·1	K
0·6607	24·98	25·11
0·7996	25·05	25·23
1	25·71	—

33. Methylalkohol-Benzol.

$$S = \frac{-36 x^2 + 730{\cdot}6 x + 1363{\cdot}8}{-1{\cdot}6 x^2 + 21{\cdot}02 x + 51{\cdot}21}$$

$x\ CH_3OH$	S beob.	S ber.
0	26·62	—
0·3014	25·18	25·44
0·3795	24·8	25·11
0·5125	24·23	24·65
0·7096	25·27	K
0·8806	22·12	22·04
1	21·05	—

[1]) S. Kuenen, loc. cit. S. 105. Kremann, loc. cit. S. 173.

[2]) Dissertation Berlin 1911.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 207.

34. Chloroform-Aceton.

$$S = \frac{-441\,x^2 - 958\,x + 11373}{1{\cdot}05\,x^2 + 2{\cdot}3\,x + 416{\cdot}65}$$

$x\,CHCl_3$	S beob.	S ber.
0	27·3	—
0·2	26·59	26·77
0·4	25·9	26·13
0·6	25·27	25·36
0·8	24·66	24·63
1	23·75	—

Nach Kremann (loc. cit.) zeigt dieses Gemisch fast geradlinigen Verlauf für S, so dass man setzen kann: $S = -3{\cdot}55\,x + 27{\cdot}3$. Hiernach habe ich die Werte für „S beob." berechnet.

35. Aceton-Benzol

$$S = \frac{68{\cdot}6\,x^2 - 498\,x + 1482{\cdot}3}{0{\cdot}22\,x^2 - 7{\cdot}06\,x + 51{\cdot}21}$$

$x(CH_3)_2CO$	S gef.	S ber.
0	28·94	—
0·1	28·34	28·37
0·2	27·76	27·3
0·3	27·29	27·26
0·4	26·79	26·71
0·5	26·2	K: 0·1542
0·6	25·7	25·64
0·7	25·18	25·1
0·8	24·66	24·6
0·9	24·18	24·18
1	23·72	—

36. Schwefelkohlenstoff-Chloroform.

$$S = \frac{92{\cdot}3\,x^2 - 20{\cdot}13\,x + 1148{\cdot}7}{0{\cdot}45\,x^2 - 10{\cdot}2\,x + 42}$$

$x\,CS_2$	S gef.	S ber.
0	27·33	—
0·1	27·53	27·49
0·2	27·78	27·67
0·3	28·03	27·89
0·4	28·42	28·18
0·5	28·94	0·20961
0·6	29·53	29·44
0·7	29·95	30
0·8	30·95	30·6
0·9	31·39	31
1	32·24	—

37. Äther-Benzol.

$$S = \frac{233\,x^2 - 669\,x + 1482{\cdot}3}{2{\cdot}9\,x^2 + 8{\cdot}5\,x + 51{\cdot}21}$$

$x(C_2H_5)_2O$	S gef.	S ber.
0	28·94	—
0·1	26·98	27·33
0·2	25·43	25·65
0·3	24·06	24·21
0·4	22·82	22·9
0·5	21·72	0·2295
0·6	20·67	20·65
0·7	19·87	19·68
0·8	18·99	18·83
0·9	18·23	18·09
1	17·44	—

Ich führe nur sechs Beispiele an, da bei Aceton-Wasser, Alkohol-Wasser, und einigen organischen Säuren-Wasser gute Werte nicht zu errechnen waren. Man könnte dies durch Assoziation oder Dissoziation erklären — aber so lange dies nicht als die wirkliche Störungsursache erkannt ist, muss die Formel erst noch an einer grossen Zahl einfacher Gemische geprüft werden.

38. Benzol-Essigsäure.

$$10^3\,\eta = \frac{24233\,x^2 - 34915\,x + 26345}{(-0{\cdot}12\,x^2 + 39{\cdot}6\,x + 47{\cdot}37)^2}$$

$x\ C_6H_6$	$10^3\,\eta$ beob.	$10^3\,\eta$ ber.
0	11·74	—
0·134	8·932	9·635
0·2923	7·34	7·698
0·418	6·658	*K*
0·7234	5·969	5·884
0·8706	5·907	5·695
0·9647	5·948	5·782
1	5·978	—

39. Benzol-Alkohol.

$$10^3\,\eta = \frac{86{\cdot}5\,x^2 - 81\,x + 152{\cdot}7}{(0{\cdot}074^2 + 1{\cdot}306\,x + 3{\cdot}741)^2}$$

$x\ C_6H_6$	$10^3\,\eta$ beob.	$10^3\,\eta$ ber.
0	11·3	—
0·1076	9·545	9·519
0·1933	8·839	8·79
0·3309	7·753	7·48
0·3495	7·282	7·48
0·5515	6·514	*K*
0·658	6·071	6·378
0·8129	5·669	6.12
1	5·821	—

40. Alkohol-Wasser.

$$10^3\,\eta = \frac{-161{\cdot}1\,x^3 + 297\,x + 20{\cdot}2}{(0{\cdot}337\,x^2 + 1{\cdot}905\,x + 1{\cdot}499)^2}$$

$x\ C_2H_5OH$	$10^3\,\eta$ beob.	$10^3\,\eta$ ber.
0	8·91	—
0·113	18·51	17·5
0·1951	23·01	20·32
0·2829	23·37	21·4
0·3714	22·43	21·3
0·5269	19·57	*K*
0·8130	17·44	18·15
1	11·14	—

41. Schwefelkohlenstoff-Alkohol.

$$10^3\,\eta = \frac{82{\cdot}46\,x^2 - 200{\cdot}2\,x + 155{\cdot}76}{(0{\cdot}017\,x^2 - 0{\cdot}53\,x + 3{\cdot}741)^2}$$

$x\ CS_2$	$10^3\,\eta$ beob.	$10^3\,\eta$ ber.
0	11·13	—
0·1096	9·448	9·939
0·1726	9·065	9·286
0·2833	7·621	8·194
0·4038	6·659	7·08
0·585	5·669	*K*
0·7332	4·926	4·723
1	3·65	—

42. Methylalkohol-Äther.

$$10^3\,\eta = \frac{23{\cdot}56\,x^2 + 2{\cdot}14\,x + 55{\cdot}64}{(0{\cdot}305\,x^2 + 2{\cdot}516\,x + 3{\cdot}179)^2}$$

$x\,(C_2H_5)_2O$	$10^3\,\eta$ beob.	$10^3\,\eta$ ber.
0	5·506	—
0·1151	4·734	4·646
0·1893	4·296	4·333
0·2804	3·846	3·767
0·3957	3·378	*K*
0·54	2·953	2·975
0·732	2·553	2·598
1	2·26	—

43. Äthylalkohol-Äther.

$$10^3\,\eta = \frac{137{\cdot}9\,x^2 - 212{\cdot}2\,x + 155{\cdot}6}{(0{\cdot}193\,x^2 + 2{\cdot}066\,x + 3{\cdot}741)^2}$$

$x\,(C_2H_5)_2O$	$10^3\,\eta$ beob.	$10^3\,\eta$ ber.
0	11·2	—
0·1577	7·414	7·417
0·3594	4·782	*K*
0·457	4·005	3·973
0·5303	3·59	3·457
0·6269	3·152	3·018
0·798	2·635	2·568
1	2·26.	—

Zusammenfassung.

Mittels des Maxwellschen Dimensionsprinzipes und der Zustandsgleichung lassen sich für flüssige Gemische Eigenschafts-Konzentrationskurven für alle Konzentrationen ableiten.

Die Berechnung vieler solcher Kurven zeigt, dass man oft ohne Annahme von Verbindungsbildung oder Assoziation auskommt, während bei Gemischen mit Wasser besonders, bei Benzol-Essigsäure, Chloroform-Äther und anderen, die Formeln versagen.

Die Formeln für $v - x$, $p - x$, $T - x$ stehen miteinander in Zusammenhang und alle anderen sind Funktionen von a_x und b_x. Die Gesamtdruckformel lässt sich in die Summe zweier nicht logarithmischer Teildruckformeln zerlegen.

Die b-Werte sind den Landolt-Börnsteinschen Tafeln entnommen, und sie ergeben sich leicht aus den Nennern der Formeln, wenn man $x = 0$ oder 1 setzt. Da die Tafeln für viele Stoffe mehrere, oft stark abweichende Werte angeben, ist man in Verlegenheit, welchen b-Wert man wählen soll. Oftmals habe ich Durchschnittswerte gebildet; manchmal habe ich auch $P - x$ und $T - x$ für gleiche Stoffe mit verschiedenen b-Werten berechnet, um Willkür so weit wie möglich zu vermeiden.

Die Beispiele sind von:

Nr.	Autor	Ort
1, 2, 3, 4, 16a, 16b	Zawidzki	Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129
9, 18	Inglis	„ „ „ „ **71**, 200
10, 11, 12, 13, 14, 15	Schmidt	„ „ „ „ **99**, 71; **101**, 288
35, 36, 37	Whatmough	„ „ „ „ **89**, 129
29	Young u. Fortey	Trans. Chem. Soc. London **81**, 19
38	Dunstan	„ „ „ „ **87**, 11
39, 40, 41	Thorpe und Rodger	„ „ „ „ **71**, 360
42, 43	Baker	„ „ „ „ **101**, 149
5, 6, 31	Sameshima	Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1482
7, 8, 19, 20, 21, 25, 26	Rosanoff	„ „ „ „ **30**, 1803, 1993
22	Schulze	„ „ „ „ **36**, 498
32, 33	Livingstone u. Morgan	„ „ „ „ **39**, 129
23	Thayer	Journ. Phys. Chem. **3**, 36
24, 27, 28	Haywood	„ „ „ **3**, 317
30	Ebersole	„ „ „ **5**, 329

Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen bei 0°, 25° und 56° [1].

Von

P. Walden, Herm. Ulich und F. Laun.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 10. 24.)

In Fortsetzung der im hiesigen Institut begonnenen exakten Leitfähigkeitsmessungen in einem grösseren Temperaturintervall, die sich zunächst nur auf wässerige Lösungen erstreckt hatten [2], sollen weiterhin auch die nichtwässerigen Solventien herangezogen werden. Die Aufklärung der an Rätseln immer noch reichen Zusammenhänge zwischen den Ionenbeweglichkeiten und ihren Temperaturkoeffizienten, zwischen den Radien der Ionen, ihrer Solvatation und Wanderungsgeschwindigkeit kann nur erhofft werden, wenn ein reichhaltiges und genügend genaues Material vorliegt, das sich über Lösungsmittel von den kleinsten bis zu den grössten Dielektrizitätskonstanten und Ionen der verschiedensten Grössen erstreckt.

Nach exakten Leitfähigkeitsmessungen in nichtwässerigen Lösungen besteht auch aus anderen Gründen ein dringendes Bedürfnis. Dem allergrössten Teil der bisher vorliegenden Untersuchungen auf diesem Gebiete kann nämlich nur allgemein orientierender Wert zuerkannt werden; sie genügten zur Auffindung einiger empirischer Beziehungen, die einen gewissen Überblick über das riesige Gebiet gewährten, ohne ihre exakte Formulierung und den Bereich ihrer Strenggültigkeit sicher zu stellen. Eine Anwendung der bei wässerigen Lösungen üblichen Fragestellung auf die nichtwässerigen musste aber infolge der Ungleich-

[1] Nach der Dissertation von F. Laun, Rostock 1924.

[2] Walden und Ulich, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 49 und **107**, 219 (1923).

artigkeit des experimentellen Materials entweder überhaupt scheitern oder zu schweren Irrtümern führen; verfügen wir doch für wässerige Lösungen seit den Präzisionsuntersuchungen F. Kohlrauschs und seiner Mitarbeiter aus den Jahren 1894—1911 über ein glänzendes Beobachtungsmaterial, das auch in der folgenden Zeit durch wertvolle Untersuchungen anderer Forscher erweitert und vertieft wurde, während sich das Gebiet der nichtwässerigen Lösungen mit wenigen Ausnahmen auch heute noch auf demselben Standpunkt befindet wie die wässerigen Lösungen vor den genannten grundlegenden Arbeiten. Nach unseren neuesten Erfahrungen scheint es uns nun, als ob die Besonderheiten, die nach den Arbeiten mancher Forscher immer noch das Wasser von den übrigen Solventien zu trennen scheinen, grossenteils ihre Erklärung finden in dieser Ungleichartigkeit des Materials, verbunden mit einem mitunter anzutreffenden Festhalten an vorgefassten Meinungen, die bei der mangelhaften Genauigkeit der angestellten Experimente „innerhalb der Fehlergrenze“ immer wieder die schönste Bestätigung finden. Wir denken bei diesen Worten vor allem an die vielfachen Bestätigungen des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes in nichtwässerigen Lösungen starker Elektrolyte[1]); hier lässt sich natürlich durch einen geeignet angenommenen Λ_∞-Wert, der mit den bei viel zu hohen Konzentrationen gemessenen Leitfähigkeiten nicht auf den ersten Blick unverträglich zu erscheinen braucht, alles Wünschenswerte erreichen[2]). Besonderes Augenmerk ist also, wenn grössere Klarheit in das Gebiet der nichtwässerigen Lösungen gebracht werden soll, auf die Erlangung guter Grenzleitfähigkeitswerte zu richten, wodurch wiederum das Vortreiben der Messungen bis in das Gebiet sehr hoher Verdünnungen erforderlich wird. Je niedriger die Dielektrizitätskonstante, desto weiter muss man gehen, denn das Gebiet der „verdünnten“ Lösungen, in denen man die Gültigkeit ähnlicher, die Extrapolation erleichternder Gesetzmässigkeiten wie in den verdünnten wässerigen Lösungen erwarten darf, rückt mit abnehmender Dielektrizitätskonstante in immer niedrigere Konzentrationsgebiete vor, eine Tatsache, auf die der eine von uns schon wiederholt hingewiesen hat.

[1]) Vgl. P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, Leipzig 1924, S. 356 bis 369. — Es sei hier gleich vorweggenommen, dass die dort aus dem gesammelten Material gezogene Schlussfolgerung, dass in sehr verdünnten nichtwässerigen Lösungen das Massenwirkungsgesetz auch für starke binäre Elektrolyte gelte, nach den neuesten Messresultaten von uns sowohl wie von anderen Forschern nicht aufrecht erhalten werden kann bzw. nur in engbegrenzten Gebieten und unter Abänderung der sichersten Grenzleitfähigkeiten erzwungen wird.

[2]) Hierauf wird in der folgenden Veröffentlichung näher eingegangen werden.

Als Solventien wurden für die hier vorliegende Experimentaluntersuchung — weitere sind in Aussicht genommen — Methyl- und Äthylalkohol gewählt, teils um mit der Dielektrizitätskonstante vom hohen Wert des Wassers systematisch zu immer niedrigeren fortzuschreiten, teils aus ökonomischen Gründen. An gelösten Stoffen verwendeten wir das aus zwei sehr grossen Ionen bestehende, leicht zu behandelnde und in wässerigen Lösungen bereits erforschte Salz Tetraäthylammoniumpikrat, ferner die 3 isomeren Körper Tetramethylammoniumchlorid, Diäthylaminhydrochlorid, Isobutylaminhydrochlorid, endlich, um einen Vorstoss in das Gebiet der mehrwertigen Ionen zu machen, das Tetraäthylammoniumsalz des Trinitroresorcins, der starken, 2 basischen sogenannten „Styphninsäure", also einen Körper, der ebenfalls nur aus sehr grossen Ionen besteht.

Im nachstehenden wird zunächst die Apparatur, die Darstellung der reinen Lösungsmittel und die Bereitung der Lösungen beschrieben; im 4. Abschnitt folgen die Resultate der Messungen. Die Auswertung ist unter Heranziehung einiger anderer, moderner, sehr exakter Messungen an nichtwässerigen Lösungen zu einer besonderen, unmittelbar folgenden Veröffentlichung vereinigt werden.

I. Apparatur.

In unserem Bestreben, die Messungen bis zu sehr hohen Verdünnungen vorzutreiben, richteten wir unser Augenmerk hauptsächlich auf 2 Punkte: Auf Herstellung und Reinhaltung der Lösungsmittel und auf die exakte Messung hoher Widerstände.

Es wurde mit einer Wheatstoneschen Brückenanordnung gearbeitet, mit gestrecktem Brückendraht und einem Rheostaten bis 11000 Ohm Gesamtwiderstand. Ein Zusatzwiderstand von 10000 Ohm stand ausserdem zur Verfügung. Dieser wurde mit geeichten Normalwiderständen verglichen, der Brückendraht kalibriert. Da mit einem Mückentoninduktorium bei Widerständen von einigen 1000 Ohm kein scharfes Minimum mehr zu erzielen war, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit als Wechselstromquelle ein sogenannter Topfsummer in Kombination mit einem als Transformator geschalteten Induktorium verwendet[1]). Man erhält mit einer solchen Anordnung Schwingungen ziemlich hoher Frequenz[2]) und genügend gleichmässiger Beschaffenheit,

[1]) Den Rat, es mit einem solchen Instrument, welches in der drahtlosen Technik benutzt wird, zu versuchen, verdanken wir dem Assistenten des hiesigen Physikalischen Instituts, Herrn Dr. Waibel.

[2]) Etwa 1600 Schwingungen pro Sekunde.

so dass man durch Zuschaltung eines variablen Kondensators zu einem der Brückenzweige eine Schärfe des Minimums erzielt, wie sie unter sonst gleichen Verhältnissen mit dem Mückentoninduktorium niemals zu erreichen war. Es erwies sich hierbei übrigens ein Drehkondensator von 2000 cm Gesamtkapazität als viel vorteilhafter als ein Stöpselkondensator, wie er von Kohlrausch-Holborn, „Das Leitvermögen der Elektrolyte", Abschnitt 12, III, beschrieben wird[1]). Mit dieser Anordnung ergaben sich selbst bei Untersuchung der reinen Lösungsmittel, wobei Widerstände von 10^6 Ohm auftraten, bemerkenswert scharfe Minima; mit den Vergleichsdrahtwiderständen konnte allerdings nicht über 20000 Ohm hinausgegangen werden, ohne das Minimum gänzlich zu verflachen.

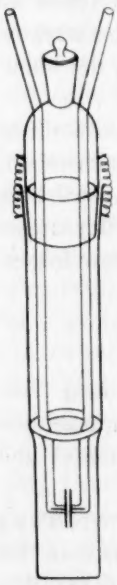


Fig. 1.

Bei der Konstruktion des Leitfähigkeitsgefässes war darauf zu achten, dass die Herstellung der Lösungen im Gefäss selbst vorgenommen werden konnte. Ein derartiger Arbeitsgang: Einwägen oder Einpipettieren von reinem Lösungsmittel, Messung von dessen Eigenleitfähigkeit, Hinzufügen eines bekannten Quantums einer Mutterlösung bekannten Gehaltes, Durchmischen, Feststellung der Leitfähigkeit und mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens, wobei also von verdünnteren zu konzentrierteren Lösungen vorgeschritten wird, erschien nach den Erfahrungen von Walden und Ulich besonders empfehlenswert. Man erhält so die Eigenleitfähigkeit mit grösstmöglicher Genauigkeit, ist sicher, dass sich im Gefäss keine anderen Verunreinigungen befinden als die, deren Leitfähigkeit man bei der Messung der Eigenleitfähigkeit zugleich ermittelt, und spart an Lösungsmittel. Denn man kann, wenn man nicht über amerikanische Hilfsmittel verfügt, die nichtwässerigen Solventien in ihrer reinsten Form natürlich immer nur in sehr geringen Mengen zur Verfügung haben. Gerade die Überwindung dieser Schwierigkeit war — leider — eines der experimentellen Hauptprobleme der ganzen Arbeit. Nach den von Walden und Ulich gemachten Erfahrungen wurde daher ein Leitfähigkeitsgefäss der in Fig. 1 dargestellten Art konstruiert, das sich vorzüglich bewährte.

Die Platinelektroden, aus starkem Blech und an starke Stifte angeschweisst, stehen senkrecht und werden von zwei mit Quecksilber

[1]) Drehkondensatoren wurden uns von dem Telegraphentechnischen Reichsamt durch Vermittelung von Herrn Dr. Habich in entgegenkommendster Weise zur Verfügung gestellt.

gefüllten Glasröhrchen getragen, die zur Stabilisierung ihrer Entfernung sowohl voneinander als auch von den Gefässwänden durch einen an den Wänden anliegenden Glasring verbunden waren. Die Verschlusshaube des Gefässes, in die die Glasrohre eingeschmolzen sind, ist vermittels eines Schliffes auf den unteren Teil aufgesetzt. Dieser Schliff ist jedoch nur für etwaige Reparaturen und Veränderungen vorgesehen; während der Dauer der Messungen wurde er nie geöffnet. Zum Einfüllen der Flüssigkeiten dient der Ansatz am oberen Ende mit eingeschliffenem Stopfen.

Die Elektroden waren schwach platiniert. Vielfach wird vorgeschlagen, die Elektroden für Messungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln gänzlich unplatiniert zu lassen. Goldschmidt dagegen zog bei seinen Messungen in Äthyl- und Methylalkohol ebenfalls schwache Platinierung vor. Dass dieselbe tatsächlich keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Messungen durch Zersetzungserscheinungen ausübt, geht daraus hervor, dass alkoholische Lösungen im Gefäss auf 72°, also weit über Messtemperatur, lange Zeit erhitzt werden konnten, ohne dass Gasentwicklung und Veränderung der Leitfähigkeit eintrat.

In der Regel wurden 3 bis 4 Konzentrationen durch stufenweise Konzentrierung hintereinander gemessen. Dann wurde die Reinigung vorgenommen, die in mehrmaligem Ausschütteln mit Alkohol, zuletzt mit Leitfähigkeitsalkohol, bestand. Hierauf wurde bei etwas erhöhter Temperatur getrocknet. Nur selten wurde die Erfahrung gemacht, dass das Gefäss nach dieser Behandlung nicht genügend rein zur Vornahme neuer Messungen war.

Die Kapazität des Gefässes betrug 0·082 und wurde wiederholt nachgeprüft, ohne dass wesentliche Veränderungen gefunden wurden. Hierzu diente $^1/_{100}$ norm. *KCl*-Lösung, gewonnen durch Auflösung reinsten Salzes im Leitfähigkeitswasser. Bei diesen Bestimmungen machte sich die Löslichkeit des Glases störend geltend, so dass rasch gearbeitet werden musste. Dagegen war das Glas gegen die Alkohole völlig resistent. Die einzufüllende Mindestmenge betrug 20 ccm. Bei grösserem Inhalt war keine Kapazitätsänderung mehr wahrzunehmen.

Die Durchmischung der Lösung geschah nach Umkippen des Gefässes in dem oberen Teil, der soviel Raum bietet, dass es sich sehr schnell und gründlich bewerkstelligen liess. Die Elektroden waren ihrer Stärke und senkrechten Stellung wegen beim Umschütteln keinen Verbiegungen ausgesetzt. Aus den Schliffen wurden bei vorsichtigem Arbeiten Verunreinigungen in merklicher Menge nicht aufgenommen.

Messtemperaturen.

Als tiefste Temperatur wurde 0° gewählt. Zur Messung wurde das Leitfähigkeitsgefäss in ein Eisbad versenkt und unter häufigem Rühren bis zum Konstantwerden des Leitfähigkeitswertes gewartet. Die Temperatur war dann, wie durch Beobachtung mit einem geeichten Thermometer festgestellt wurde, auf 0·01° definiert.

Die zweite Temperatur, 25°, wurde in einem Thermostaten mit selbständigem Rührwerk und Thermoregulator eingestellt; sie ist auf mindestens 0·1° sicher.

Als dritte, höchste, Temperatur wurde nicht wie bei der früheren Untersuchung in Wasser der Siedepunkt des Lösungsmittels gewählt, sondern eine etwas tiefere Temperatur. Als Heizbad diente der Dampf von siedendem Aceton, der das Leitfähigkeitsgefäss allseitig umgab. Die Stromzuführungen wurden in Glasröhren verlegt, um Nebenschlüsse zu vermeiden. Ein Thermometer, das dicht neben dem Leitfähigkeitsgefäss in den Dampfraum hineinreichte, diente zur Ablesung der jeweiligen Temperatur, die vom Barometerstande und dem Reinheitsgrade des siedenden Acetons abhing. Dieser Umstand machte in vielen Fällen eine rechnerische Korrektur nötig, um alle Resultate auf eine mittlere Temperatur (56°) zu beziehen. Dies geschah durch Veränderung der Λ-Werte im Verhältnis der entsprechenden Fluiditäten des reinen Lösungsmittels, die nach Angaben in Landolt-Börnsteins Tabellen interpoliert wurden. Dieses Verfahren genügt bei der Kleinheit der Korrektur vollständig, zumal die untersuchten Salze sämtlich das Stokessche Gesetz ziemlich gut befolgen.

Jede Lösung wurde zuerst bei 25, dann bei 0, 56 und schliesslich zur Kontrolle wieder bei 25° gemessen. In einigen wenigen Fällen ergab sich bei der Kontrollmessung eine Zunahme der Leitfähigkeit, die aber nur auf teilweiser Kondensation der Flüssigkeit in den oberen Teil des Gefässes beruhte, was sich daraus ergab, dass die Zunahme nach Umschütteln verschwand.

II. Lösungsmittel.

Wasser

wurde nur für die zur Bestimmung der Zellkonstanten dienenden Lösungen gebraucht. Es hatte durchschnittlich eine Leitfähigkeit von $1{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} cm^{-1}.

Äthylalkohol.

Ein oft angewandtes Verfahren zur Entwässerung von Alkohol besteht in einer längeren Behandlung mit CaO und darauffolgendem

Abdestillieren. Walden[1]) kam auf diesem Wege bis zu dem günstigsten Werte von $\varkappa_{25} = 0{\cdot}1985 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1}. Doch erfordert diese Methode, ebenso wie die Entwässerung mit Kupfersulfat, viel Zeit, vorausgesetzt, dass man nicht bei Siedehitze arbeitet. Hierbei ist aber wiederum das Stossen sehr lästig. Ausserdem erhält man leicht ein trübes Destillat, das nochmals destilliert werden muss. Behandlung mit metallischem Calcium führte zu keinem günstigen Resultat, und die Verbesserung dieser Methode durch Goldschmidt[2]), der bis auf $\varkappa_{25} = 0{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$ kam, erschien für den dauernden Gebrauch (da die geringe zur Verfügung stehende Menge Lösungsmittel eine fortgesetzte Wiedergewinnung nötig machte) zu umständlich. Walker und Hambley[3]) verwandten Natrium und liessen den Alkoholdampf, bevor er in den Kühler eintrat, eine Waschflasche, in der sich die ersten Teile verdichteten, durchstreichen. Sie gelangten so bis auf $\varkappa_{25} = 0{\cdot}36 \cdot 10^{-6}$. Wir haben jedoch dieses Verfahren nicht ausprobiert, sondern haben das folgende, auf der Verwendung von aktivem Aluminium beruhende, als das einfachste und wirkungsvollste befunden: Aluminiumschnitzel wurden entfettet und mit Natronlauge bis zur starken Wasserstoffentwicklung angeätzt, darauf mit wenig Wasser einigemal gewaschen, so dass noch schwach alkalische Reaktion und geringe H_2-Entwicklung zu bemerken war. Sie wurden sodann mit 1%iger $HgCl_2$-Lösung übergossen, nach 2minutiger Einwirkung rasch mit Wasser und darauf mit Alkohol und Äther gewaschen, dann mit Filtrierpapier getrocknet. Die hierbei zu beobachtende starke Erwärmung zeigte die Brauchbarkeit des Produktes an, das sodann in den zu entwässernden Alkohol eingetragen wurde. Hier setzte die Wasserstoffentwicklung lebhaft ein und wurde durch schwache Erwärmung noch gefördert. Wenn sie nach einigen Stunden nachgelassen hatte, wurde durch einen Glaskühler abdestilliert und mit gereinigter Luft längere Zeit durchlüftet. Danach zeigte der Alkohol im Durchschnitt eine Leitfähigkeit von $\varkappa_{25} = 0{\cdot}18 \cdot 10^{-6}$, was für die meisten Messungen genügend war. Günstigsten Falles wurde $0{\cdot}15 \cdot 10^{-6}$ erreicht.

Kurz vor der Beendigung dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Kraus und Callis[4]), worin eine Methode beschrieben wird, nach der die Autoren Alkohol mit einer Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-8}$ erhielten. Sie verfuhren folgendermassen: 95%iger Alkohol wird mit CaO vorbehandelt, hierauf einer Portion von 6 Litern mehrere Tage

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 133 (1903).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 129 (1915).
[3]) Journ. Chem. Soc. **71**, 62 (1897).
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2624 (1923).

mit 1 kg entwässertem $CuSO_4$ unter Durchleiten von reiner Luft gekocht. Im Luftstrom wurden dann $^3/_4$ der Gesamtmenge abdestilliert. Wir haben dieses Verfahren mit einer viel kleineren Menge Alkohol nachgeprüft und gelangten bis zu $\varkappa = 10 \cdot 10^{-8}$, welches Produkt für einige Messungen bei höchster Verdünnung (bis 60000 Liter/Mol) Verwendung fand. Diese Methode ist jedoch eine sehr langwierige und, verglichen mit unserer soeben beschriebenen, verlustreiche; unangenehm ist auch das Stossen der Flüssigkeit, das selbst beim Durchleiten von Luft nicht vollständig zu beheben ist, und die Schwierigkeit, ein klares Destillat zu erhalten. Nach unseren Erfahrungen ist der Einfluss der Durchlüftung auf den Alkohol in allen Fällen ein sehr günstiger, und wir sind daher geneigt, den besonderen Erfolg der Methode von Kraus und Callis auf die tagelange Durchlüftung bei erhöhter Temperatur zurückzuführen.

Methylalkohol.

Es lag nahe, auch die Entwässerung des Methylalkohols mit aktivem Aluminium zu versuchen. Das Ergebnis war jedoch völlig unbefriedigend. Der von Aluminium abdestillierte Alkohol zeigte einen höchst unangenehmen Geruch und hohe Leitfähigkeit. Beim Auseinandernehmen der Apparatur war an einigen Stellen des Kühlers, besonders an den Stanniolidichtungen, ein weisser Körper zu bemerken, der an der Luft rasch zu einem amorphen Pulver zerfiel, welches sich bei der Untersuchung als Aluminiumoxyd erwies, das offenbar durch Zersetzung von flüchtigem Aluminiummethylat entstanden war. Auch in der Vorratsflasche, ebenfalls an den Dichtungen, zeigte sich dieses Pulver nach einigem Stehen. Die Entfernung dieser Verunreinigung versuchten wir mit Erfolg durch $KHSO_4$, über dem der Alkohol zunächst gekocht und dann abdestilliert wurde. Der unangenehme Geruch verschwand vollständig, er war jetzt rein weingeistig. Überhaupt konnten durch den Geruch schon sehr geringe Mengen von Verunreinigungen festgestellt werden, die durch etwas $KHSO_4$ sich stets leicht entfernen liessen. Wir nahmen jedoch von der Verwendung des aktiven Aluminiums Abstand, um eine Methode zu suchen, die bereits bei einmaliger Destillation zum Ziel führt. Die Methode von Völlmer[1]), der $CuSO_4$, CaO und metallisches Na in Anwendung bringt, schien wenig verlockend, diejenige von Walden[2]), der den Alkohol zwei Monate mit CaO behandelte ($\varkappa_{25}$ im Minimum $= 0{\cdot}93 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1}), war der geringen zur Verfügung stehenden

[1]) Dissertation, Halle 1892.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46** (1903).

Menge wegen, die immer wieder gereinigt und verwendet werden musste, ausgeschlossen. Mit Magnesium nach Bjerrum und Zechmeister[1]) wurde kein Versuch gemacht. Gute Dienste leistete aber der Gebrauch von metallischem Calcium nach Winkler[2]), bei dem folgendermassen verfahren wurde: In Anwendung kam reinster, roh vorentwässerter Methylalkohol (Merck pro analysi), frei von Aceton. Dessen Wassergehalt wurde angenähert aus dem Spez. Gewicht bestimmt, worauf er mit der vierfachen theoretisch notwendigen Menge geraspelten reinen Calciums versetzt, einen Tag stehen gelassen, 3 Stunden unter Durchleiten eines gereinigten Luftstroms gekocht und abdestilliert wurde. Die mittlere Fraktion war nach nochmaligem mehrstündigen Durchlüften direkt verwendbar, zeigte einen angenehmen Geruch und hatte ein spez. Leitvermögen von durchschnittlich $0{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} bei 25°. Wenn zu weit abdestilliert wurde, ging jedoch auch hier Calciummethylat über, erkennbar an widerwärtigem Geruch und hoher Leitfähigkeit. Dann musste nochmals über $KHSO_4$ destilliert werden.

Aufbewahrung der reinen Alkohole.

Schon kurze Berührung mit der Aussenluft erhöhte die Leitfähigkeit der reinen Präparate stark. Sie wurden daher in Flaschen aufgefangen, die mit einem von Stanniol völlig umhüllten Kork verschlossen waren; das Abzugsrohr war durch ein Natronkalkrohr geschützt. Nach beendigter Destillation wurde das Kühlrohr durch ein bis fast auf den Boden der Flasche reichendes weites Glasrohr ersetzt, das mit der Luftreinigungsanlage verbunden war. Nach längerer Durchlüftung wurden die Rohre, die in die Vorratsflasche führten, geschlossen. Zur Flüssigkeitsentnahme dienten Pipetten, die in das weite Rohr eingeführt wurden. Angesaugt wurde durch eine über der Pipette sitzende Absorptionsröhre mit $CaCl_2$ und Natronkalk. Es kam also beim Abpipettieren immer nur die kleine, im weiten Rohr befindliche Flüssigkeitsoberfläche mit ungereinigter Aussenluft in Berührung. Die von hier aus etwa verunreinigte Flüssigkeitssäule konnte leicht vor Entnahme einer reinen Probe weggenommen werden.

Eigenleitfähigkeit der Lösungsmittel.

Die zur Herstellung der Lösungen in das Messgefäss hineinpipettierte Menge des Lösungsmittels wurde zunächst auf ihre Eigenleitfähig-

[1]) Ber. **56** (1923).
[2]) Ber. **38** (1905) und Zeitschr. f. anorg. Chemie **29** (1916).

keit untersucht, und zwar meist bei allen drei Temperaturen, um einen sicheren Anhalt für die jeweils anzubringende Korrektur zu gewinnen.

In den folgenden Tabellen 1 und 2 finden sich links die gefundenen $\varkappa$-Werte für die drei Temperaturen mit 10^6 multipliziert, rechts die Quotienten $\frac{\varkappa_{25}}{\varkappa_0}$ und $\frac{\varkappa_{56}}{\varkappa_{25}}$.

Tabelle 1. Äthylalkohol.

$\varkappa_0 \cdot 10^6$	$\varkappa_{25} \cdot 10^6$	$\varkappa_{56} \cdot 10^6$	$\frac{\varkappa_{25}}{\varkappa_0}$	$\frac{\varkappa_{56}}{\varkappa_{25}}$
0·065	0·095	0·156	1·46	1·64
0·067	0·100	0·168	1·48	1·68
0·102	0·145	0·220	1·42	1·61
0·11	0·16	0·27	1·46	1·67
0·114	0·163	0·264	1·42	1·62
0·123	0·175	0·274	1·42	1·65
0·12	0·18	0·30	1·49	1·66
0·16	0·20	0·31	1·25	1·55
0·16	0·207	0·31	1·30	1·50
0·18	0·21	0·29	1·16	1·38
0·16	0·22	0·35	1·38	1·59
0·18	0·24	0·37	1·34	1·54
	Walden[1]) fand:			
0·1487	0·1985		1·34	

Tabelle 2. Methylalkohol.

$\varkappa_0 \cdot 10^6$	$\varkappa_{25} \cdot 10^6$	$\varkappa_{56} \cdot 10^6$	$\frac{\varkappa_{25}}{\varkappa_0}$	$\frac{\varkappa_{56}}{\varkappa_{25}}$
0·16	0·22	0·31	1·39	1·40
0·18	0·24	0·33	1·33	1·36
0·19	0·27	0·38	1·42	1·41
0·20	0·28	0·39	1·40	1·38
0·21	0·29	0·40	1·38	1·39
0·205	0·30	0·42	1·46	1·40
0·225	0·32	0·45	1·42	1·40
0·28	0·40	0·56	1·43	1·40
0·47	0·62	0·86	1·32	1·38
0·77	0·98	1·34	1·27	1·36

Der Parallelismus, den in beiden Fällen die beiden letzten Spalten zeigen, weist darauf hin, dass nicht so sehr Zufälligkeiten oder Messfehler die Schwankungen in den Werten der Quotienten verursachen, als die Natur der jeweils gelösten Verunreinigungen. Bei der Tabelle 1 fällt auf, dass die Quotienten für die reineren Proben merklich grösser sind als die für die besser leitenden. Vielleicht besitzt auch hier, wie

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 133 (1906).

beim Wasser, das absolut reine Lösungsmittel einen wesentlich höheren Temperaturkoeffizienten als die Lösungen, denen auch unsere reinsten Präparate noch gleich zu setzen sind.

III. Lösungen.

Durch Abwägen von Salz und Auflösen in geeichten Messkolben wurden zunächst Stammlösungen hergestellt, deren Gehalt zwischen $^1/_{80}$ und $^1/_{600}$ norm. lag. Nachdem in das gereinigte und getrocknete Leitfähigkeitsgefäss 30 ccm reines Lösungsmittel mittels einer Pipette gegeben und dessen Eigenleitfähigkeit festgestellt worden war, wurde aus Pipetten (es waren 2, 5 und 10 ccm-Pipetten im Gebrauch) die gewünschte Menge der Stammlösung zugegeben und so die zu messende Lösung im Gefäss selbst gemischt. Da die Öffnungen des Messgefässes sowie der Messkolben sehr eng waren und in die durch ein Absorptionsrohr geschützten Pipetten nur wasser- und kohlensäurefreie Luft eintreten konnte, war die Gefahr der Verunreinigung durch die Aussenluft auf ein geringes Mass herabgedrückt. Zur Herstellung einiger extrem verdünnter Lösungen mussten die Stammlösungen erst auf das 5- oder 10fache verdünnt werden.

Alle diese Operationen wurden bei 25° ausgeführt und somit war die Konzentration der Lösungen bei 25° gegeben. Es bedurfte noch der Umrechnung auf 0 und 56°. In Analogie mit den wässerigen Lösungen, deren Ausdehnungskoeffizienten bis zu einer Konzentration von $^1/_{10}$ norm. hinreichend genau mit dem des reinen Wassers übereinstimmen[1]), wurde hier ebenfalls der aus Landolt-Börnsteins Tabellen errechnete Ausdehnungskoeffizient des reinen Alkohols angewendet, mit um so mehr Recht, als Verdünnungen kleiner als 100 Liter/Mol kaum gemessen wurden und die Temperaturdifferenzen geringer waren als bei der mehrfach zitierten Untersuchung an wässerigen Lösungen.

IV. Die Messresultate.

In der folgenden Zusammenstellung sind alle gewonnenen Resultate enthalten, soweit nicht bei Ausführung des Versuches selbst irgendwelche Fehler erkannt wurden. Es sind in ihr auch Werte zu finden, die aus irgendwelchen nicht bekannten Ursachen mit den übrigen nicht übereinstimmen und offenbar grobe Fehler enthalten. Unter G sind die Bezeichnungen der Grundlösungen des betreffenden Salzes angeführt, um zu zeigen, dass übereinstimmende Resultate auch bei Verwendung verschiedener Stammlösungen gewonnen wurden. Die Salzproben, aus

[1]) Vgl. Walden und Ulich, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 57 (1923).

denen die verschiedenen Stammlösungen hergestellt wurden, sind getrennt getrocknet worden. Unter $\varkappa$ und Λ sind die Werte eingesetzt, die nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels erhalten wurden. Bei den 56°-Messungen ist unter t die genaue Messtemperatur angegeben, auf die sich V, $\varkappa$ und Λ_t beziehen. Daneben ist noch der auf die mittlere Temperatur 56° bezogene umgerechnete Λ_{56}-Wert angegeben. (Über die Umrechnung vgl. oben S. 280). V sind die Verdünnungen in Litern pro Mol.

1. Tetraäthylammoniumpikrat. (M. G. 358·2).

Reinstes, im Institut von früheren Messungen her vorhandenes Salz wurde aus Leitfähigkeitsalkohol umkristallisiert und bei 150° getrocknet. Der Schmelzpunkt betrug 255·8°[1]). Da dieses Salz von sämtlichen untersuchten am leichtesten zu handhaben war, wurde es am eingehendsten untersucht. Die Löslichkeit in Äthylalkohol ist nicht sehr gross; die Herstellung einer $^1/_{100}$ norm. Lösung bei 25° war schon mit einigen Schwierigkeiten verknüpft; im Methylalkohol ist sie wesentlich grösser.

Tabelle 3. Äthylalkohol.

0·0°.				25·0°.			
G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ	G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
e	60570	0·524	31·74	*e*	62220	0·816	50·77
e	20390	1·514	30·87	*e*	20950	2·38	49·86
e	10730	2·833	30·40	*e*	11020	4·45	49·04
d	6057	5·02	30·41	*d*	6222	7·79	48·47
a	5322	5·53	29·45	*a*	5408	8·88	48·05
a	5322	5·54	29·51	*a*	5408	8·83	47·74
b	5194	5·74	29·82	*b*	5278	9·09	47·98
e	3903	7·53	29·38	*e*	4009	11·87	47·59
a	2727	10·58	28·86	*a*	2771	16·86	46·72
a	2727	10·59	28·87	*a*	2771	16·85	46·69
b	2418	11·89	28·75	*d*	2095	22·01	46·11
d	2039	13·94	28·42	*b*	1819	25·16	45·77
b	1790	15·86	28·39	*e*	1296	34·49	44·70
e	1261·5	21·80	27·50	*d*	1102	40·03	44·11
d	1073·0	25·28	27·13	*b*	1068	44·22	44·02
b	1051·0	25·70	27·00	*b*	987·0	44·52	43·94
b	971·8	27·68	26·90	*e*	741·1	57·62	42·70
e	721·4	36·77	26·20	*a*	664·1	63·57	42·22
e	451·5	55·13	24·89	*e*	463·8	87·80	40·72
b	394·5	62·24	24·55	*d*	400·9	100·3	40·21
d	390·3	62·75	24·49	*b*	400·0	100·3	40·12
e	181·3	121·4	22·01	*e*	186·2	194·3	36·19
a	98·4	199·8	19·66	*a*	100·0	323·6	32·36

[1]) Vgl. A. Ries, Chem. Zentralbl. 1921 I, 142, wo der Schmelzpunkt 254° angegeben ist.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

56·0°.

G	t	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ_t	Λ_{56}
e	56·0	64380	1·349	86·84	86·84
e	55·8	21670	3·928	85·13	85·40
e	55·9	11400	7·365	83·95	84·09
c	56·5	6438	12·99	83·60	82·93
a	55·9	5660	14·47	81·90	82·03
a	56·1	5660	14·47	81·90	81·75
a	55·6	5581	14·68	81·93	82·50
b	56·0	5523	14·83	81·91	81·90
e	56·0	4148	19·53	81·00	81·00
a	56·0	2900	27·46	79·64	79·64
a	56·0	2900	27·61	80·08	80·08
a	55·8	2861	27·83	79·63	79·89
d	56·0	2167	36·35	78·76	78·76
b	56·5	1904	41·14	78·33	77·71
f	55·7	1270	59·39	75·42	75·80
d	56·3	1140	66·10	75·35	74·99
b	56·2	1033	72·20	74·60	74·38
a	55·9	695·1	102·9	71·50	71·62
f	56·0	633·0	111·9	70·81	70·81
b	56·1	418·6	162·4	68·00	67·87
d	56·2	414·8	164·3	68·15	67·95
f	56·0	344·0	193·4	66·54	66·54
a	56·3	104·6	528·1	55·24	54·97

Tabelle 4. Methylalkohol.

0·0°.

G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
a	5354	13·11	70·21
a	5354	13·15	70·42
a	2400	28·85	69·25
b	1499	45·68	68·46
c	1258	54·04	67·96
a	1031	66·40	68·43
a	1031	65·77	67·78
a	756·8	89·52	67·75
a	756·8	88·27	66·80
b	672·0	98·7	66·33
c	539·9	121·7	65·71
c	396·3	163·0	64·59
a	345·0	186·2	64·23
b	288·5	219·5	63·33
b	211·9	292·1	61·88
c	180·7	337·0	60·91
	96·6	589·4	56·92

25·0°.

G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
a	5515	18·19	100·3
a	5515	18·09	99·8
a	2473	39·61	97·95
a	2473	39·79	98·40
b	1544	63·05	97·35
c	1295	74·83	96·95
a	1062	90·90	96·50
a	779·6	122·3	95·35
b	692·3	136·5	94·49
c	556·2	168·7	93·83
c	408·2	226·1	92·30
a	355·4	258·4	91·84
a	355·4	257·9	91·64
b	297·2	304·0	90·35
b	218·3	404·3	88·24
c	186·2	467·7	87·08
b	99·5	814·9	81·07

Tabelle 4 (Fortsetzung).

56·0°.

G	t	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ_t	Λ_{56}
a	55·9	5734	25·83	148·1	148·2
a	55·8	2571	56·60	145·5	145·9
b	55·7	1605	89·58	143·8	144·4
a	56·1	1104	128·9	142·3	142·2
a	55·8	810·6	172·5	139·8	140·2
b	55·9	719·8	191·9	138·1	138·3
a	56·35	369·5	362·8	134·1	132·6
b	55·5	309·0	427·7	130·8	131·6
b	56·55	226·9	566·9	128·6	127·8
b	56·6	103·4	1135·0	117·4	116·6

2. Tetraäthylammoniumstyphnat. (M. G. 503·37).

Reines Merckssches Tetraäthylammoniumhydroxyd wurde mit einem kleinen Überschuss aus Wasser umkristallisierter Styphninsäure (Trinitroresorcin) von Kahlbaum (Schmp. 178°) in Wasser zusammengegossen und die Lösung eingeengt. Nach dem Erkalten wurde von der überschüssigen in Wasser sehr schwer löslichen Säure abfiltriert und mit Tetraäthylammoniumhydroxydlösung unter Verwendung von Phenolphtalein ganz schwach alkalisch gemacht. Die Versuche, diese Lösung zum Auskristallisieren zu bringen, gelangen schliesslich bei starker Kühlung und Einengung. Das Produkt wurde nochmals aus Wasser umkristallisiert; es war dann noch stark wasserhaltig, schmolz bei 55°

Tabelle 5. Äthylalkohol.

0·0°.

G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
c	9530	3·012	28·70
b	5989	4·480	26·83
c	4273	6·050	25·85
b	3187	7·690	24·50
a	3025	7·280	22·02
c	1834	12·04	22·09
b	1649	13·03	21·48
a	1610	12·46	20·06
c	1346	15·48	20·84
b	987·9	20·15	19·91
a	832·7	21·23	17·68
a	776·2	22·42	17·40
c	614·0	27·34	16·79
a	606·6	27·29	16·56
a	485·5	32·00	15·54
a	435·9	35·29	15·38
b	385·9	37·81	14·59
a	194·9	64·80	12·63

25·0°.

G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
c	9789	4·791	46·90
b	6152	7·074	43·52
c	4389	9·44	41·43
b	3274	11·88	38·90
a	3107	11·73	36·45
c	1885	18·66	35·16
b	1694	20·19	34·19
a	1654	19·99	33·06
c	1383	23·90	33·05
b	1015	31·70	32·17
a	855·4	33·94	29·03
a	797·3	35·62	28·40
c	630·8	43·38	27·36
a	623·2	43·65	27·20
a	498·8	51·08	25·48
a	447·8	56·25	25·19
b	396·4	61·63	24·43
a	200·2	103·6	20·74

Tabelle 5 (Fortsetzung).

56·0°.

G	t	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ_t	Λ_{56}
c	56·0	10129	7·561	76·58	76·58
b	56·0	6365	10·65	67·79	67·79
c	56·0	4541	14·57	66·17	66·17
b	56·2	3388	17·94	80·81	60·62
a	56·0	3215	18·71	60·15	60·15
c	55·8	1950	28·51	55·59	55·77
b	56·0	1752	30·93	54·20	54·20
a	55·8	1711	31·47	53·85	54·03
c	55·9	1431	36·43	52·01	52·09
b	56·2	1050	49·40	51·87	51·72
a	55·9	885·1	52·74	46·68	46·76
a	56·0	825·0	55·12	45·47	45·47
c	56·0	652·7	67·40	44·00	44·00
a	56·0	644·8	67·55	43·56	43·56
a	56·2	516·1	79·51	41·03	40·91
a	56·0	463·3	87·15	40·38	40·38
b	56·0	410·1	96·12	39·42	39·42
a	56·2	207·2	159·4	33·03	32·93

und zersetzte sich über 100°. Es wurde daher im Vakuum über P_2O_5 bei schwach erhöhter Temperatur unter häufiger Beobachtung des Schmelzpunktes tagelang getrocknet, bis dieser schliesslich bei 150·7° konstant blieb. Das trockene Salz zersetzte sich erst bei etwa 200°. Aus Alkohol konnte es nicht zur Auskristallisation gebracht werden; auch Ausfällung mit Stoffen, in denen es unlöslich ist, wie Äther, misslang, da stets ein dicker Sirup entstand.

Die Verdünnungen V drücken in den Tabellen 5 ud 6 Äquivalente = halbe Mole pro Liter aus.

Tabelle 6. Methylalkohol.

0·0°.

G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
b	6061	12·46	75·52
b	3226	22·85	73·71
a	3154	23·28	73·42
a	1678·5	42·18	70·80
b	1668	42·48	70·88
b	999·8	67·20	67·19
a	868·2	75·59	65·63
a	809·2	80·84	65·42
a	632·5	99·92	63·20
a	506·2	121·5	61·51
a	454·5	132·7	60·31
b	390·5	151·1	59·01
a	203·2	258·8	52·29

25·0°.

G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
b	6243	17·63	110·1
b	3323	32·20	107·0
a	3249	32·85	106·7
a	1729	59·02	102·1
b	1719	59·64	102·5
b	1030	94·03	96·85
a	894·4	105·5	94·36
a	833·6	113·1	94·28
a	651·6	138·3	90·14
a	521·5	168·8	88·03
a	468·2	183·4	85·87
b	402·3	208·9	84·04
a	209·3	357·2	74·78

Tabelle 6 (Fortsetzung).
56·0°.

G	t	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ_t	Λ_{56}
b	56·3	6492	24·70	160·4	159·8
b	56·4	3455	45·05	155·6	154·9
a	56·0	3378	45·72	154·4	154·4
a	56·0	1798	82·43	148·2	148·2
b	56·2	1787	83·35	149·0	148·6
b	56·1	1071	130·8	140·1	139·9
a	56·0	930	146·7	136·4	136·4
a	56·1	866·8	157·5	136·5	136·3
a	56·0	677·5	192·0	130·1	130·1
a	56·2	542·2	234·8	127·3	127·0
a	56·0	486·8	254·7	124·0	124·0
b	56·0	418·3	288·1	120·5	120·6
a	56·0	217·7	491·5	107·0	107·7

Isomer-binäre Ammoniumsalze.

Die drei isomeren Chloride bzw. Hydrochloride des Tetramethylammoniums, Diäthylamins und Isobutylamins, die weiterhin untersucht wurden, sind ungewöhnlich hygroskopische Körper. Als Ausgangssubstanzen dienten reinste Präparate von Merck und Kahlbaum. Auch hier war eine direkte Umkristallisation nicht zu erzielen, dagegen gelang es ohne Mühe, sie aus ihrer alkoholischen Lösung mit Äther zu fällen, welche Operation zweimal vorgenommen wurde, unzersetzt zu trocknen, und, wie aus der Bestimmung des Chlorgehaltes hervorgeht, völlig rein zu erhalten. Die Ausführung dieser Bestimmungen geschah durch zweimalige Titration mit Silbernitrat. Bei der Abwägung dieser leicht zerfliesslichen Substanzen musste besonders vorsichtig verfahren werden. Das M. G. der drei Isomeren ist 109·586, der theoretische Chlorgehalt 32·36%, das Aussehen nach der Reinigung perlmutterartig glänzend.

3. Isobutylaminhydrochlorid. (Smp. 175·5°.)

Die Bestimmung des Chlorgehaltes ergab 32·37 und 32·42% (siehe Tabellen 7 und 8).

4. Diäthylaminhydrochlorid. (Smp. 226·0°.)

Die Analyse ergab: 32·28 und 32·38% Chlor. Bereitung wie beim vorigen.

Dieses Salz wurde bereits 1897 durch Walker und Hambley[1]) einer eingehenden Untersuchung in Äthylalkohol und Wasser-Alkoholgemischen unterworfen. Da sich ihre Resultate an die unsrigen gut

[1]) Journ. Chem. Soc. **71** (1897).

anschliessen, werden sie — auf Ohm umgerechnet — hier angeführt. In der Berechnung der Endleitfähigkeit haben diese Autoren, deren höchste gemessene Verdünnung 360 Liter betrug, allerdings viel zu tief gegriffen. (Siehe Tabellen 9 und 10.)

Tabelle 7. Äthylalkohol.

0·0°.

G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
c	1663	13·05	21·70
a	1448	14·50	21·58
b	1191	17·81	21·22
b	400·7	49·09	19·67
b	400·7	48·54	19·45
a	332·5	58·71	19·52
a	332·5	56·81	18·89
a	224·9	79·63	17·91
a	95·2	167·5	15·95
a	95·2	167·4	15·94
b	76·2	200·2	15·26
b	76·2	199·9	15·24

25·0°.

G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
c	6663	5·96	39·72
c	2987	12·87	38·45
c	1708	21·85	37·33
a	1529	23·69	36·22
b	1224	29·59	36·21
c	1069	33·52	35·84
c	429·3	75·26	32·31
b	411·6	78·32	32·24
a	341·6	92·06	31·55
a	231·0	128·3	29·64
a	97·8	255·7	25·01
a	97·8	255·2	24·96
b	78·3	303·8	23·79

56·0°.

G	t	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ_t	Λ_{56}
c	56·0	1768	35·65	63·01	63·01
a	55·9	1582	39·51	62·50	62·60
b	55·9	1266	48·11	60·92	61·02
b	55·0	425·9	123·2	52·47	53·38
a	55·2	353·4	142·0	50·18	50·68
a	55·2	239·0	197·2	47·13	47·94
a	55·9	101·2	377·2	38·17	38·23
a	55·9	101·2	375·9	38·04	38·10
b	55·9	81·0	443·5	35·93	35·99
b	55·9	81·0	441·3	35·75	35·81

Tabelle 8. Methylalkohol.

0·0°.

G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
b	2233	28·59	63·85
a	1288	48·89	62·96
b	1001·3	62·10	62·24
a	577·4	105·6	60·97
b	429·9	139·5	59·97
a	330·2	179·7	59·34
a	206·6	281·4	58·14
a	165·4	347·6	57·51
a	83·0	668·6	55·48

25·0°.

G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
b	2301	40·33	92·79
a	1327	68·59	91·00
b	1031·6	87·05	89·90
a	594·9	147·4	87·68
b	442·9	193·8	85·83
a	340·2	249·0	84·70
a	212·9	384·1	81·77
a	170·4	471·4	80·34
a	85·5	900·8	77·01

Tabelle 8 (Fortsetzung).

56·0°.

G	t	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ_t	Λ_{56}
b	56·0	2392	56·64	135·5	135·5
a	56·3	1380	96·10	132·6	132·1
b	56·4	1072·6	121·5	130·3	129·7
a	56·2	618·5	202·9	125·5	125·2
b	56·0	460·5	265·8	122·4	122·4
a	56·0	353·7	339·3	120·0	120·0
a	56·2	265·5	437·9	116·3	116·0
a	56·3	221·4	522·7	115·7	115·3
a	56·3	177·2	640·5	113·5	113·1
a	56·0	88·9	1204·9	107·1	107·1

Tabelle 9. Äthylalkohol.

0·0°.

G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
c	1529	15·99	24·45
a	1427	17·10	24·40
b	1098	21·72	23·80
a	479·9	45·47	21·82
a	252·1	78·63	19·82
b	244·8	79·56	19·48
b	140·2	124·2	17·42
a	91·3	161·1	14·71
b	70·1	215·5	15·11

25·0°.

G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
c	6126	7·13	43·68
c	2747	15·36	42·19
c	1571	25·79	40·51
a	1466	27·53	40·36
b	1126	34·61	38·95
c	983·0	39·42	38·75
a	493·0	71·88	35·43
c	394·7	86·38	34·10
a	259·0	122·2	31·65
b	251·5	124·0	31·19
b	144·1	191·8	27·63
a	93·8	257·4	24·14
b	72·03	327·5	23·59

56·0°.

G	t	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ_t	Λ_{56}
c	56·0	1625	41·29	67·10	67·10
a	56·8	1517	44·72	67·82	66·95
b	56·0	1164	55·39	64·50	64·50
a	56·3	510·0	112·2	57·23	56·96
a	56·5	267·9	185·0	49·57	49·18
b	56·3	260·2	187·8	48·87	48·65
b	55·8	149·1	284·9	42·46	42·61
a	56·5	97·1	354·3	34·38	34·11
b	55·9	74·52	476·3	35·49	35·55

Werte von Walker und Hambley (25°):

V:	∞	320	160	80	40	20	10
Λ:	40·93 (!)	32·95	28·59	24·02	20·09	16·58	13·93.

Tabelle 10. Methylalkohol.

0·0°.				25·0°.			
G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ	G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
b	2157	32·42	69·94	b	2222	45·40	100·9
a	1521	45·48	69·19	a	1567	63·45	99·45
b	1148	59·56	68·38	b	1183	82·98	98·14
a	682·2	98·22	67·00	a	702·7	135·6	95·29
b	593·9	111·6	66·29	b	611·8	154·3	94·40
a	390·4	166·1	64·85	a	402·2	228·9	92·06
a	390·1	166·4	64·91	a	401·9	230·6	92·67
a	244·2	256·9	62·74	a	251·6	354·6	89·21
a	244·1	257·3	62·82	a	251·5	355·7	89·46
a	195·5	315·7	61·70	a	201·3	436·0	87·79
b	139·0	433·9	60·32	b	143·2	598·1	85·65

56·0°.

G	t	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ_t	Λ_{56}
b	56·0	2311	64·14	148·2	148·2
a	56·3	1630	90·06	146·8	146·2
b	56·2	1230	117·3	144·3	143·9
a	56·0	730·7	191·7	140·1	140·1
b	56·0	636·1	217·6	138·4	138·4
a	55·6	418·2	319·9	133·8	134·4
a	56·2	417·8	323·4	135·1	134·8
a	55·6	261·6	493·5	129·1	129·7
a	56·0	261·5	497·1	130·0	130·0
a	55·3	209·3	602·3	126·1	127·2
b	56·4	148·9	831·7	124·8	123·2

5. Tetramethylammoniumchlorid.

Das Salz (Herstellung siehe oben S. 290) zersetzt sich beim Erhitzen auf über 300°, ohne zu schmelzen. Der Chlorgehalt wurde zu 32·32 und 32·34% gefunden.

Tabelle 11. Äthylalkohol.

0·0°.				25·0°.			
G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ	G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
a	1644	15·80	25·98	c	6018	7·81	47·01
b	1032	24·09	24·85	c	2698	16·79	45·31
a	553·0	42·33	23·41	a	1689	26·05	44·00
b	442·9	51·48	22·80	c	1543	28·29	43·65
a	290·5	73·77	21·43	b	1060	39·93	42·32
b	148·3	127·4	18·89	c	965·7	43·19	41·71
a	105·2	168·5	17·73	a	568·1	69·10	39·26
				b	454·9	84·40	38·40
				c	387·8	96·24	37·32
				a	298·4	119·6	35·75
				b	152·3	205·6	31·31
				a	108·1	272·6	29·46

Tabelle 11 (Fortsetzung).

56·0°.

G	t	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ_t	Λ_{56}
a	56·1	1748	43·29	75·65	75·60
b	55·8	1096	62·33	68·34	68·56
b	56·0	1096	65·79	72·11	72·15
a	55·6	587·8	112·9	66·36	66·82
b	55·9	470·8	137·4	64·69	64·78
a	55·9	308·8	193·0	59·59	59·69
b	55·5	157·6	315·2	49·67	50·11
a	55·9	111·8	436·3	48·79	48·87

Tabelle 12. Methylalkohol.

0·0°.

G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
b	1565	48·34	75·66
a	1489	50·71	75·62
b	701·8	104·6	73·40
a	667·7	109·7	73·38
b	401·3	177·9	71·39
a	381·8	186·2	71·10
b	251·1	276·3	69·39
a	239·0	289·1	69·08
b	201·1	339·8	68·32
a	191·3	356·0	68·11
b	100·9	644·5	65·00

25·0°.

G	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
b	1612	67·91	109·5
a	1534	71·05	109·0
b	722·9	146·2	105·7
a	687·8	152·9	105·2
b	413·4	247·8	102·4
a	393·3	260·1	102·3
b	258·7	382·3	98·91
a	246·2	399·5	98·35
b	207·1	468·9	97·12
a	197·1	490·3	96·63
b	103·9	876·9	91·10

56·0°.

G	t	V	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ_t	Λ_{56}
b	56·2	1676	95·92	160·8	160·4
a	56·3	1595	100·84	160·9	160·3
b	56·2	751·6	205·9	154·8	154·5
a	56·0	715·2	215·1	153·8	153·8
b	56·4	429·8	347·3	149·2	148·6
a	56·0	409·0	361·0	147·6	147·6
b	56·2	269·0	531·7	143·0	142·7
a	56·0	256·0	555·3	142·1	142·1
b	56·3	215·4	650·7	140·1	139·6
a	55·7	204·9	673·5	138·0	138·5
b	56·3	108·0	1204·1	130·6	130·2

V. Λ-Werte bei runden Konzentrationen.

Zwecks besserer Übersicht sind nachfolgend die Leitfähigkeitswerte bei runden Konzentrationen aufgeführt. Dieselben wurden graphisch im $\Lambda - C^{1/2}$- oder $\Lambda - C^{1/3}$-Koordinatensystem ermittelt, je nachdem in welchem dieser beiden sich die gefundenen Werte am besten einer Geraden anschmiegen.

Tabelle 13.

	Äthylalkohol.			Methylalkohol.		
V	0°	25°	56°	0°	25°	56°
			Tetraäthylammoniumpikrat			
∞	32·0	51·5	88·7	72·5	102·9	153·4
10000	30·33	48·97	83·8	70·9	100·7	149·6
5000	29·68	47·90	81·8	70·25	99·8	147·9
2000	28·40	45·95	78·2	68·9	98·1	144·8
1000	26·95	43·85	74·2	67·5	96·1	141·2
500	25·18	41·1	69·2	65·4	93·3	136·1
100	19·7	32·35	54·65	57·2	81·3	116·2
			Tetraäthylammoniumstyphnat (Äquivalentverdünnung)			
∞	34—39	58—62	95—110	82	120	173
10000	28·8	47	76	—	—	—
5000	26·3	42·3	66	75·3	109·3	158
2000	22·2	35·4	55·5	71·5	103·3	149
1000	19·0	30·4	48	67·0	96·3	139
500	16·0	25·7	40·9	61·3	87·0	125
200	12·7	20·8	32·8	—	—	—
			Isobutylaminhydrochlorid			
∞	24·0—24·4	42·3	73—74	67·0—67·2	98·8	146·4—147·0
5000	—	39·3	—	—	—	—
2000	21·9	37·6	63·7	63·7	92·4	134·4
1000	21·0	35·6	59·7	62·3	89·9	129·6
500	19·8	33·0	54·7	60·5	86·7	123·3
100	16·0	25·1	38·0	56·0	77·6	108
			Diäthylaminhydrochlorid			
∞	28	47·1	81—83	74·0	108·3	159·6
5000	—	43·4	—	—	—	—
2000	24·9	41·3	—	69·8	100·5	147·4
1000	23·6	38·8	63·5	68·0	97·3	142·5
500	21·9	35·4	56·6	65·8	93·4	136·3
200	19	30·0	45·4	61·8	87·8	126·6
100	—	25·2	—	—	—	—
			Tetramethylammoniumchlorid			
∞	29·5—30·1	50·6	87·0—87·6	80·3	117	173
5000	—	46·7	—	—	—	—
2000	26·3	44·5	76·2	—	109·6	161·6
1000	24·9	41·9	71·5	74·6	107·4	156·9
500	23·1	38·6	65·1	72·25	103·5	150·2
100	17·6	29·2	—	65·0	90·8	129·5

Die Werte für Λ_∞ sind graphisch nach dem Quadratwurzelgesetz erhalten. Für Tetraäthylammoniumpikrat in Äthylalkohol wurde zur

Extrapolation die Methode der kleinsten Quadrate benutzt, doch ergab sich so vollständige Übereinstimmung mit den vorher bereits graphisch ermittelten Werten, dass die weitere Anwendung der numerischen Methode als überflüssig angesehen wurde. Wo die Gerade im $\Lambda - C^{1/2}$-Koordinatensystem nicht sicher festzulegen war, sind die Grenzwerte angegeben, zwischen denen Λ_∞ liegen muss. Die übrigen Λ_∞-Werte dürften durchweg, soweit sie mit einer Stelle nach dem Komma angegeben sind, auf $^1/_2$, zum Teil auch auf $^1/_4$% genau sein. Für Tetraäthylammoniumstyphnat in Äthylalkohol sind die Λ_∞-Werte sehr ungewiss, da sich hier eine Gerade im $\Lambda - C^{1/2}$-Koordinatensystem nicht feststellen lässt, vielmehr die Λ-Kurve sich bis in die höchsten gemessenen Verdünnungen stetig nach oben krümmt. Die obere Grenze für Λ_∞ konnte hier jedoch durch den geradlinigen Verlauf der Λ-Kurven im $C^{1/2}$-Koordinatensystem bestimmt werden.

Zusammenfassung.

Es wurden erstmalig in nichtwässerigen Lösungen genaue Leitfähigkeitsmessungen in einem grösseren Temperaturbereich — bei 0, 25 und 56° — und bis zu sehr hohen Verdünnungen — in einem Falle bis 60000 Liter/Mol — ausgeführt. Untersucht wurden äthyl- und methylalkoholische Lösungen von Tetraäthylammoniumpikrat und -styphnat, sowie der drei isomeren Salze Isobutylaminhydrochlorid, Diäthylaminhydrochlorid und Tetramethylammoniumchlorid. Die Verfahren, die auf einfachem Wege die beiden reinen Lösungsmittel Äthyl- und Methylalkohol bis zu den Eigenleitfähigkeiten von $\varkappa_{25} = 0{\cdot}15$ bzw. $0{\cdot}22 \cdot 10^{-6}$ lieferten, werden beschrieben, desgleichen eine für solche Untersuchungen praktische Form des Leitfähigkeitsgefässes, ferner die Erzielung guter Tonminima auch bei hohen Widerständen mit Hilfe eines Topfsummers als Wechselstromerzeugers und eines Drehkondensators. Die Schlussfolgerungen, die diese Messungen zu ziehen gestatten, werden in der folgenden Veröffentlichung besprochen.

Durch die Unterstützung des Telegraphentechnischen Reichsamtes, sowie der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft, des Japanausschusses und der van't Hoff-Stiftung ist diese Arbeit sehr gefördert worden, wofür wir unseren Dank aussprechen.

Rostock, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Juli 1924.

Ergebnisse einiger neuer Leitfähigkeitsuntersuchungen an nichtwässerigen Salzlösungen.

Die Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur; Ionenwanderungsgeschwindigkeiten.

Von

P. Walden und Herm. Ulich.

(Zum Teil unter Mitwirkung von F. Laun.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 10. 24.)

Die Zahl der Leitfähigkeitsuntersuchungen an nichtwässerigen Lösungen, die einen genauen Einblick in den Verlauf der molaren Leitfähigkeit bei hohen Verdünnungen gewähren und somit auch die Grenzwerte Λ_∞ einigermassen sicher zu bestimmen gestatten, ist nicht gross. Immerhin liegen nunmehr, vorwiegend aus neuester Zeit, einige so wertvolle Arbeiten vor, dass es sich wohl lohnt, diese zu sammeln und zu sichten. Wir gewinnen dadurch über die bisherigen auf einem sehr verschiedenartigen, mehr orientierenden als exakten Material beruhenden allgemeinen Gesetzmässigkeiten hinaus neue interessante Einblicke, die viele Zusammenhänge klarer erscheinen lassen als bisher, und Hoffnung auf eine fortschreitende Lösung der noch offen bleibenden Fragen erwecken.

Die Experimentaluntersuchungen, die wir als die bisher exaktesten heranziehen wollen, wobei wir uns auf echte Salze beschränken, sind die von Franklin und Kraus mit flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel bei $-33°$ [1]), die von Goldschmidt in Äthylalkohol bei $25°$ [2]),

[1]) Amer. Chem. Journ. **23**, 277; **24**, 83 (1900); Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 191 (1905).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 129 (1914); **91**, 46 (1916); **99**, 122 (1921).

die von Philip und Oakley in Nitromethan bei 0, 25, 40, 55, 70 und 85°[1]), die von Morgan nnd Lammert in Acetophenon bei 25°[2]), sowie die von Walden, Ulich und Laun in Äthyl- und Methylalkohol bei 0, 25 und 56°[3]). Es handelt sich also um Medien von folgenden Dielektrizitätskonstanten (DK):

Tabelle 1.

Solvens	Temperatur in Grad	DK
Nitromethan	25	39
Methylalkohol	0	35
	25	30
	56	25
Äthylalkohol . . .	0	28
	25	24
	56	19
Ammoniak	— 33	21—23
Acetophenon	25	18

Diese Werte sind zum Teil extrapoliert.

Es soll an diesem Versuchsmaterial 1. der funktionale Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Konzentration diskutiert, 2., soweit sich die Messreihen über verschiedene Temperaturen erstrecken, die Änderung der Grenzleitfähigkeit mit der Temperatur betrachtet werden; 3. wollen wir für die äthyl- und methylalkoholischen Lösungen die Ionenwanderungsgeschwindigkeiten zu berechnen suchen. — Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich, wenn nichts anderes bemerkt ist, ausschliesslich auf Neutralsalze, die aus zwei einwertigen Ionen bestehen.

1. Über die Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration.

Nach der Dissoziationstheorie sollte der funktionale Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit Λ und Konzentration c gegeben sein durch das Massenwirkungs- oder Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, für 2ionige Salze in der Form:

$$\frac{c\Lambda^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda)} = K. \qquad (1)$$

[1]) Journ. Chem. Soc. **125**, 1189 (1924).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1117 (1924).

[3]) Siehe die vorausgehende Veröffentlichung, sowie die Dissertation von F. Laun, Rostock 1924.

Dieses ergibt, für Λ als Funktion von c aufgelöst:

$$\Lambda = \frac{\sqrt{K}\,\Lambda_\infty}{2c}\left\{\sqrt{4c+K} - \sqrt{K}\right\}, \tag{2}$$

ein Ausdruck, der sich, aufgetragen gegen c oder auch eine beliebige Wurzel von c, bei nicht allzu niedrigen Konzentrationen darstellt als eine hyperbelähnliche, gegen die c-Achse konvexe Kurve, da man K im allgemeinen als klein voraussetzen darf, so dass in dem Masse, wie $\sqrt{K}$ neben $2\sqrt{c}$ bedeutungslos wird,

$$\Lambda \sim \sqrt{K}\cdot\Lambda_\infty\frac{1}{\sqrt{c}}$$

wird. Bei sehr kleinem c dagegen biegt diese Kurve in eine Parallele zur c- (oder $c^{1/2}$-, $c^{1/3}$-) Achse um, da die Formel schon für endliche, aber sehr kleine c übergeht in

$$\Lambda = \frac{\sqrt{K}\,\Lambda_\infty}{2c}\left\{\sqrt{K}\left(1+\frac{2c}{K}\right) - \sqrt{K}\right\} = \Lambda_\infty.$$

Im Gegensatz zu diesen Forderungen der Theorie hat Kohlrausch für die verdünnten Lösungen von Neutralsalzen (auch mehrwertigen) in Wasser gefunden, dass die Leitfähigkeitswerte, aufgetragen gegen die zweite und die dritte Wurzel der Konzentration als Abszisse, auf weite Strecken mit grosser Exaktheit Geraden ergeben, also den Gleichungen

$$\Lambda = a - bc^{1/2} \text{ (Quadratwurzelgesetz)} \tag{3}$$

oder

$$\Lambda = a' - b'c^{1/3} \text{ (Kubikwurzelgesetz)} \tag{4}$$

gehorchen. Und zwar gilt das Quadratwurzelgesetz für grosse Verdünnungen (für Wasser bei 18° von einigen 100 Litern pro Mol an), so dass es erlaubt erschien, seinen Gültigkeitsbereich bis $c = 0$ auszudehnen, wodurch $a = \Lambda_\infty$ der Grenzwert der Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung wird, während das Kubikwurzelgesetz auf höhere Konzentrationen (für Wasser bei 18° von etwa 500 bis zu einigen 10 Litern pro Mol) anwendbar ist. Es ist nach dem Gesagten klar, dass Kurven, die einem dieser beiden Gesetze gehorchen, niemals durch das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz dargestellt werden können.

Es fehlt allerdings nicht an Versuchen, für das der experimentellen Forschung schwer zugängliche Gebiet der extremsten Verdünnungen die geradlinige Fortsetzung der Λ-Kurven nach Formel (3) zu verneinen und statt dessen das vom Massenwirkungsgesetz geforderte Umbiegen in ein horizontales Endstück zu beweisen. Doch scheinen uns alle diese Bemühungen nicht ganz frei zu sein von einem gewissen Zwang,

so z. B., wenn Meister Arrhenius[1]) die Wasserkorrekturen, die Kohlrausch an seinen Messergebnissen anbringt, in geeigneter Weise vergrössert, oder der Versuch von Washburn[2]), der sich auf die von Weiland bis in vorher unerreichte Verdünnungen vorgetragenen Messungen an wässerigen *KCl*-Lösungen stützt. Doch bilden gerade diese in Wahrheit eine vorzügliche Bestätigung der Kohlrauschschen Resultate und des Quadratwurzelgesetzes, worauf z. B. Debye und Hückel[3]) hinweisen.

Auch derjenige Teil der Λ-Kurven, der sich von der oberen Grenze des Gültigkeitsbereiches der Kubikwurzelformel nach höheren Konzentrationen erstreckt, könnte zur Anwendung des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes einladen, da in dieser Gegend die Kurven in der Regel einen gegen die c-Achse konvexen Verlauf haben. Man kann diesen Kurventeil in der Tat durch Funktionen der Form (2) vielfach genügend genau darstellen, würde dann aber natürlich Zahlenwerte für K und Λ_∞ erhalten, die den direkten Messungen bei höherer Verdünnung in keiner Weise gerecht würden und jedenfalls nicht die geringste Bedeutung besässen. Dank der an Genauigkeit vorbildlichen Arbeit von Kohlrausch ist eine derartige Anwendung des Ostwaldschen Gesetzes in wässerigen Lösungen nur vereinzelt versucht worden. Im Gebiet der nichtwässerigen Lösungen und unter Zugrundelegung von unzureichenden Leitfähigkeitswerten hat sie — so will es uns jetzt scheinen — zu bedenklichen Irrtümern geführt.

Was nämlich die nichtwässerigen Lösungen anbetrifft, so ist zwar schon längst in zahlreichen Fällen die Gültigkeit des Kubikwurzelgesetzes nachgewiesen worden. Doch wurden andererseits sehr häufig auch im Gebiet nicht unbeträchtlicher Verdünnungen gekrümmte Kurven beobachtet, die sich nicht durch Gleichung (3) oder (4) wiedergeben liessen, sondern die Anwendung des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes zuzulassen schienen, so dass sich ein Gegensatz zwischen den wässerigen, dem Massenwirkungsgesetz nicht gehorchenden Salzlösungen, und den nichtwässerigen, auf die es anwendbar schien, herausgebildet hat.

Hierbei ist aber die wichtige Tatsache zu berücksüchtigen, dass das Gebiet der „verdünnten“ Lösungen in Medien mit niederer DK notwendig nach ganz erheblich grösseren Verdünnungen hin verschoben sein muss, als in Wasser. Nehmen wir nämlich an, dass der disso-

[1]) Meddel. Nob. Inst. **3**, 42 (1913).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 150 (1918).
[3]) Physik. Zeitschr. **24**, 320 (1923).

ziierenden Kraft des Lösungsmittels, gekennzeichnet durch seine DK, assoziierende Kräfte entgegenwirken, die elektrostatischer oder „chemischer" Natur sind, so wird ein bestimmter Dissoziationszustand (dieses Wort im allgemeinsten Sinne genommen), wie er für die „verdünnten" Lösungen charakteristisch sein möge, bei Lösungsmitteln niederer DK ceteris paribus erst in höheren Verdünnungen[1]) auftreten als z. B. in Wasser. Folglich werden die für höhere Konzentrationen charakteristischen hyperbelähnlichen Abbiegungen hier bereits in Lösungen zu erwarten sein, die man in Analogie zum Wasser fälschlich schon als „verdünnte" anspricht. Vielfach mögen also Forscher nur ein kurzes Stück der vielleicht auch in nichtwässerigen Lösungen auftretenden „geradlinigen" Kurventeile (geradlinig dann, wenn man sie gegen $C^{1/3}$ oder $C^{1/2}$ aufträgt) in ihre Messungen einbezogen und darum keine Schwierigkeiten gehabt haben, das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz auf diese anzuwenden. Die zahlreichen, an nichtwässerigen Lösungen geführten Beweise des Massenwirkungsgesetzes[2]) wären also vielleicht anfechtbar, und die zusammen mit den Dissoziationskonstanten ermittelten Λ_∞-Werte ebenfalls. Wir halten es daher für sehr wichtig, an der Hand des genannten exakten Materials festzustellen, ob auch in nichtwässerigen Lösungen das Quadratwurzelgesetz und das Kubikwurzelgesetz allgemeine Geltung besitzt. Speziell für das letztere war dies schon früher zu vermuten, und zahlreiche Autoren haben ihre Λ_∞-Werte gewonnen, indem sie die Gültigkeit der Formel (4) bis in unendliche Verdünnungen voraussetzten, d. h. sie haben also $\Lambda_\infty = a'$ gesetzt. Dagegen ist bisher unseres Wissens noch nicht ausgesprochen worden, dass auch das Quadratwurzelgesetz in nichtwässerigen Lösungen allgemein gilt, wenn auch erst in viel höheren Verdünnungsgebieten, als im Wasser.

Wir führen den Nachweis dafür an der Hand einiger Kurven. Fig. 1 zeigt, dass die genauesten und bis zu den höchsten Verdünnungen vordringenden Messungen sich im äussersten Gebiet nicht mehr durch die Kubikwurzelgleichung wiedergeben lassen. Eingetragen wurden im $\Lambda - C^{1/3}$-Koordinatensystem die Messungen von Morgan und Lammert (loc. cit.) an KJ in Acetophenon bei 25° (höchste gemessene Verdünnung 300000 Liter pro Mol), und die von Walden, Ulich und Laun an Tetraäthylammoniumpikrat in Äthylalkohol bei 0, 25 und 56° (höchste

[1]) Dass hierbei, falls $a_1 = a_2$ ist, die Regel $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v}$ annähernd gilt, also die Verdünnung v sich annähernd im Verhältnis $v_1 : v_2 = \varepsilon_2^3 : \varepsilon_1^3$ verschiebt, vgl. P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, 342 ff.

[2]) Siehe P. Walden, Elektrochemie nichtwäss. Lösungen, Leipzig 1924, Kap. X, B.

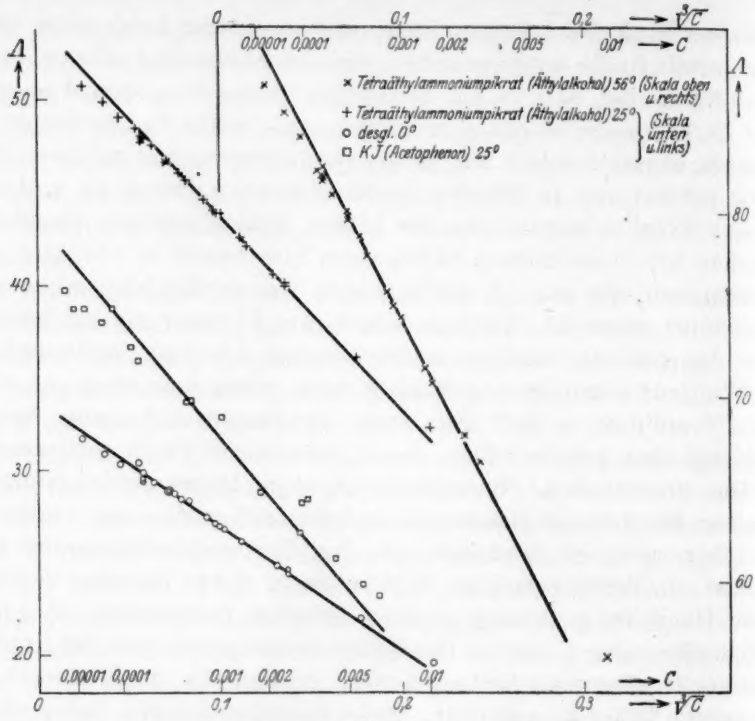

Λ
50
40
30
20
0 0,1 0,2 $\sqrt[3]{c}$
0,00001 0,0001 0,001 0,002 0,005 0,01 c
× Tetraäthylammoniumpikrat (Äthylalkohol) 56° (Skala oben u. rechts)
+ Tetraäthylammoniumpikrat (Äthylalkohol) 25°
o desgl. 0°
□ K J (Acetophenon) 25°
(Skala unten u. links)
80
70
60
0,00001 0,0001 0,001 0,002 0,005 0,01 c
0 0,1 0,2 0,3 $\sqrt[3]{c}$

Fig. 1.

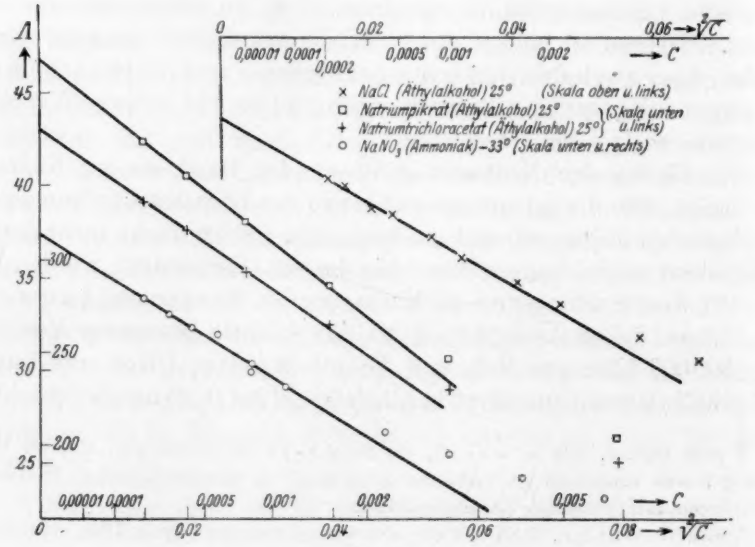

Λ
45
40
35
30
25
300
250
200
0 0,02 0,04 0,06 $\sqrt[3]{c}$
0,00001 0,0001 0,0002 0,0005 0,001 0,002 c
× NaCl (Äthylalkohol) 25° (Skala oben u. links)
□ Natriumpikrat (Äthylalkohol) 25°
+ Natriumtrichloracetat (Äthylalkohol) 25°
(Skala unten u. links)
o $NaNO_3$ (Ammoniak) −33° (Skala unten u. rechts)
0,00001 0,0001 0,0005 0,001 0,002 0,005 c
0 0,02 0,04 0,06 0,08 $\sqrt[3]{c}$

Fig. 2.

Verdünnung 60000 Liter). Ausser allen gemessenen Punkten (es handelt sich hier und in den anderen Figuren nur um wirklich gemessene, keine extrapolierten) sind die sich am besten anschmiegenden Geraden eingezeichnet.

Man sieht aus Fig. 1, dass die Ungültigkeit der Kubikwurzelformel im Gebiet höchster Verdünnungen erst bei etwa 10000 Liter pro Mol deutlich erkennbar wird.

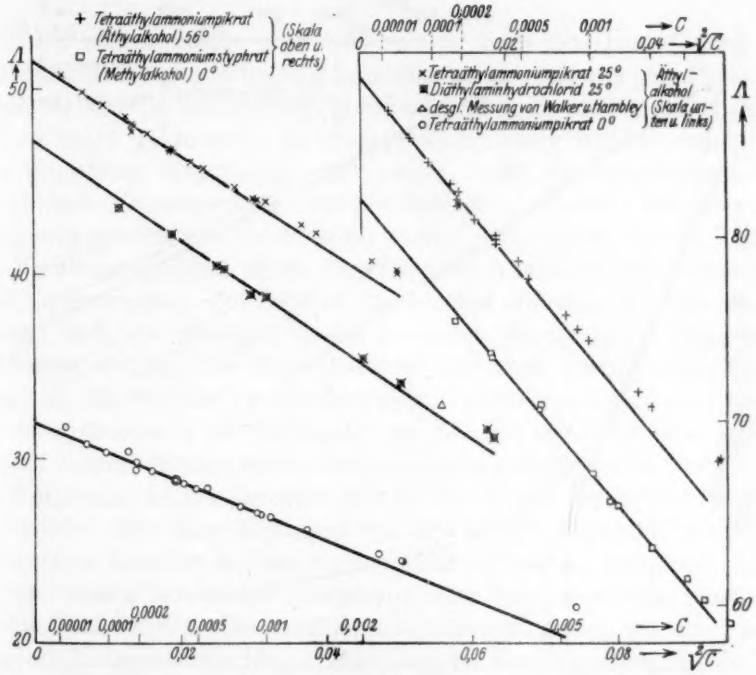


Fig. 3.

Die folgenden Figuren 2, 3, 4 sollen beweisen, dass statt dessen das Quadratwurzelgesetz als Grenzgesetz auch in den nichtwässerigen Lösungen gilt. Sie enthalten die Λ-Werte, aufgetragen gegen die 2. Wurzel aus der Konzentration, und die Geraden, denen sie zustreben. Fig. 2 gibt drei Messreihen von Goldschmidt in Äthylalkohol bei 25° wieder, ferner eine von Franklin und Kraus in Ammoniak bei — 33°. In Fig. 3 folgen fünf Reihen von Walden, Ulich und Laun, davon vier in Äthylalkohol bei 0, 25 und 56°, und eine an dem 3ionigen Salz Tetraäthylammoniumstyphnat in Methylalkohol bei 0° (hier verstehen sich die Konzentrationen als Äquivalenzkonzentrationen). Endlich ent-

hält Fig. 4 sämtliche vier Messreihen von Morgan und Lammert in Acetophenon bei 25°.

Die in diesen Figuren enthaltenen Messreihen könnten noch durch eine ganze Anzahl anderer von Goldschmidt, Franklin und Kraus, Philip und Oakley, Walden, Ulich und Laun, sowie etliche ältere Reihen von Walden, besonders aus den Jahren 1905 und 1913, ver-

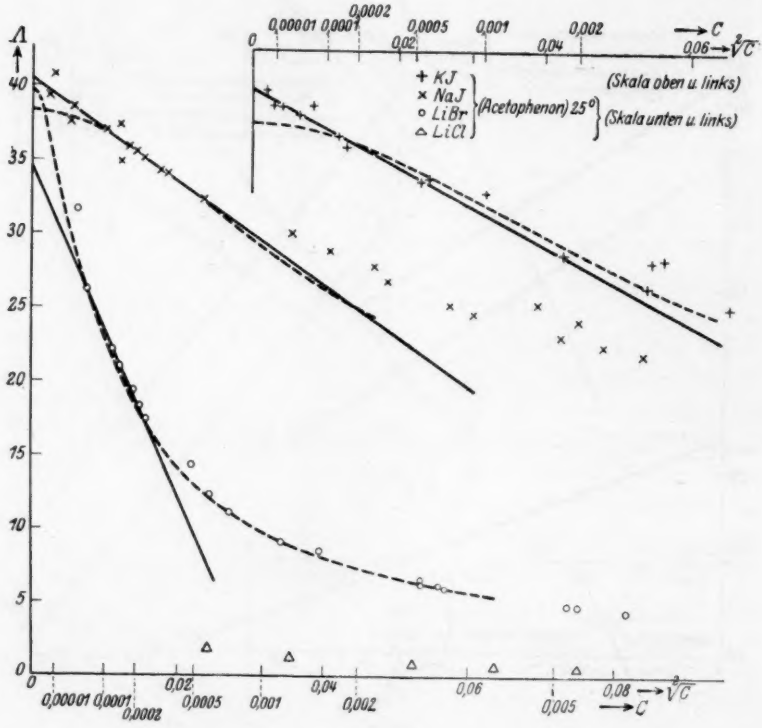


Fig. 4.

mehrt werden. Auf Wiedergabe von Reihen Philip und Oakleys ist deshalb verzichtet worden, weil diese Autoren selbst schon die Anwendbarkeit der Quadratwurzelformel festgestellt haben.

Andererseits muss hervorgehoben werden, dass Morgan und Lammert aus ihren Messungen nicht den gleichen Schluss gezogen haben wie wir, sondern dass sie — im Gegenteil — der Ansicht sind, eine Bestätigung des Massenwirkungsgesetzes gefunden zu haben. Sie teilen folgende Konstanten der Ostwaldschen Formel mit:

Tabelle 2.

	K	Λ_∞	Λ_∞ nach (3)
NaJ	0·002482	38·22	40·4
KJ	0·005165	37·52	39·8
LiBr	0·000092	39·60	34·6
LiCl	0·00000133	40·00	?

In der letzten Spalte sind die von uns nach der Quadratwurzelformel graphisch ermittelten Grenzleitfähigkeiten beigegeben. Die Λ-Kurven, die der Ostwaldschen Formel bei Einsetzung der von Morgan und Lammert gefundenen Konstanten entsprechen würden, sind in Fig. 4 gestrichelt eingetragen. Sie zeigen, dass die amerikanischen Autoren dem Massenwirkungsgesetz zuliebe ihre eigenen, bei grosser Verdünnung ermittelten Werte völlig ausser Acht lassen, um im mittleren Verdünnungsgebiet einen bescheidenen Anschluss an ihre Messungen zu erzwingen. Bei *LiBr* ist das Resultat allerdings ein erheblich besseres, und wir vermögen dieses Verhalten durch unsere Quadratwurzelextrapolation, die in Anbetracht des weit abseits liegenden Wertes bei 26000 Liter Verdünnung selbst reichlich unsicher erscheint, nicht so einleuchtend zu widerlegen wie bei *KJ* und *NaJ*. Bei *LiBr* und *LiCl* liegen offenbar wirkliche Dissoziationsvorgänge vor (etwa die eines komplexen Li_2Br_2-Moleküls oder Li_2Br^--Ions); deren Einfluss auf die Λ-Kurve wird aber überlagert von der Leitfähigkeitsabnahme, die nach unserer heutigen Auffassung auch bei normalen, vollständig dissoziierten Salzen infolge der Behinderung der Ionen durch das elektrostatische Feld eintritt. Die resultierende Kurve wird also, wie eine eingehendere Untersuchung bis in noch höhere Verdünnungen beweisen könnte, schwerlich bis zu ihrem Ende bei $c = 0$ der von Morgan und Lammert gegebenen Formel entsprechen. Die von ihnen erhaltenen Bestätigungen des Verdünnungsgesetzes könnten vielleicht doch durch die Besonderheiten der Lithiumsalze bedingt und Zufallsprodukte sein? (Dass z. B. *LiCl* in Acetonlösungen ungewöhnlich komplex ist, hat Sserkov (1910) nachgewiesen.) Ähnliche Kurven, wie hier bei *LiBr*, erhielten übrigens auch Walden, Ulich und Laun bei Tetraäthylammoniumstyphnat in Äthylalkohol.

Wir kommen also auf Grund eines vielseitigen, sehr exakten Untersuchungsmaterials zu dem Schluss, dass auch in nichtwässerigen Salzlösungen, genau wie in Wasser, das Gebiet der verdünnten Lösungen ganz allgemein charakterisiert wird durch

die Gültigkeit der Kubikwurzelformel bei mittleren, der Quadratwurzelformel bei höchsten Verdünnungen, dass aber das Massenwirkungsgesetz hier ebensowenig wie dort anwendbar ist. Dagegen beginnt das Gebiet der verdünnten Lösungen bei den hier besprochenen Solventien erst bei einigen hundert Litern/Mol, gegen 20 bis 50 beim Wasser. In allen Medien, auch im Wasser (Beispiel: TlF, CdJ_2), gibt es sich unnormal verhaltende Stoffe, bei denen vermutlich echte Dissoziationsgleichgewichte eine Rolle spielen[1]).

Diese Feststellungen bilden somit eine beachtenswerte Bestätigung der Debye-Hückelschen Rechnungen, die ja bekanntlich das Quadratwurzelgesetz als Grenzgesetz geliefert haben[2]). Andererseits erweckt es immer wieder Bedenken, dass eine so allgemeine Gesetzmässigkeit, wie die Kubikwurzelformel, durch diese Theorie nicht mit umfasst wird. Es scheint keinem Zweifel zu unterliegen, dass auch diese eine fundamentale Regelmässigkeit der „verdünnten" Lösungen darstellt, also sich auf lediglich physikalischem Wege, frei von allen individuellen „chemischen" Eigentümlichkeiten der Ionen, ableiten lassen müsste. Schon länger besteht eine Theorie, die, auf dem Boden der Lehre von der vollständigen Dissoziation starker Elektrolyte fussend, dieses leistet, diejenige von P. Hertz[3]). Rechnerisch scheint gegen sie, nach der Würdigung durch Debye und Hückel zu urteilen[4]), nichts einzuwenden zu sein; jedoch erwecken ihre sehr idealisierten Grundvorstellungen Bedenken. Dass die Hertzsche Formel die Kubikwurzelgleichung in sich schliesst, bewies H. Kallmann[5]) auf mathematischem Wege. Wir haben neuerdings aber auch festgestellt, dass sie im Gebiet grösserer Verdünnungen sich auf eine gewisse Strecke durch eine Kurve der Form $y = a - b\sqrt[2]{x}$, also eine Gerade im Quadratwurzeldiagramm, mit grösster Genauigkeit widergeben lässt. Nachstehende Tabelle soll hierfür ein Beispiel geben. Gewählt sind diejenigen Werte der Konstanten, wie wir sie für Tetraäthylammoniumpikrat in Äthylalkohol bei 0° ermittelten (Messungen von Walden, Ulich und Laun). In der Gleichung der Hertz-Kurve

$$\Lambda_I = \Lambda_\infty - \frac{\psi(Ac^{1/3})}{B}, \qquad (5)$$

[1]) Es liegt nahe auf die Gültigkeitsgrenzen der beiden Gesetze das Waldensche $\varepsilon\sqrt[3]{v}$-Gesetz anzuwenden; doch ist hierzu das Material noch zu spärlich.

[2]) Vgl. auch E. Hückel, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. III, 270 ff. (1924).

[3]) Ann. d. Physik **37**, 1 (1912). Vgl. besonders R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922. Es werden hier dieselben Bezeichnungen benutzt wie dort.

[4]) Physik. Zeitschr. **24**, 306 (1923).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 433 (1921).

wo ψ eine in dem genannten Werk von R. Lorenz tabellierte Funktion ist, setzen wir für Λ_∞: 31·90, für A: 22·8, für B: 0·35. In der Gleichung der Quadratwurzelformel

$$\Lambda_{II} = \Lambda^*_\infty - bc^{1/2}$$

setzen wir $\Lambda^*_\infty = 31{\cdot}97$, $b = 159{\cdot}6$ (dieses sind die Konstanten der in Fig. 3 gezeichneten, ausgezogenen Graden). Wir fügen ferner die Werte der Gleichung für die entsprechende Gerade in Fig. 1 bei:

$$\Lambda_{III} = 33{\cdot}7 - 67{\cdot}25 \cdot c^{1/3}.$$

Tabelle 3.

c	Λ_I	Λ_{II}	Λ_{III}
0	31·90	31·97	[33·7]
0·0000001	31·88	31·92	—
0·000001	31·81	31·81	—
0·000002	31·76	31·75	—
0·000005	31·63	31·61	—
0·00001	31·49	31·47	32·2
0·00002	31·27	31·26	31·9
0·00005	30·83	30·84	31·2
0·0001	30·32	30·37	30·5
0·0002	29·68	29·71	29·8
0·0005	28·33	28·40	28·4
0·001	26·97	26·92	27·0
0·002	25·20	24·83	25·2
0·005	22·12	20·68	22·2
0·01	19·12	—	19·2

Die Klammern bezeichnen in der Tabelle die Strecken vollkommener Deckung der Hertzformel einerseits mit Quadratwurzel- bzw. Kubikwurzelformel andererseits.

Trotz dieser vorzüglichen Übereinstimmung, die auch darin zum Ausdruck kommt, dass in allen von uns untersuchten Fällen, sowohl in Wasser, wie in nichtwässerigen Lösungsmitteln, bei verschiedenen Temperaturen, Hertzformel und Debyeformel fast identische Λ_x-Werte liefern, erscheint es uns schwer denkbar, dass beide Formeln nebeneinander Gültigkeit besitzen. Die Hertzformel ergibt nämlich für kleinste c-Werte nicht das Quadratwurzelgesetz als Grenzgesetz, sondern mündet, sowohl wenn man $c^{1/2}$ als auch $c^{1/3}$ als Unabhängige wählt, mit horizontaler Tangente in die Abszissenachse ein (wie eine Differentiation leicht zeigt). Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die Umbiegung aus dem $c^{1/2}$ proportionalen Stück zur Horizontalen erst bei 10^7 Liter/Mol merkbar wird; für KCl in Wasser bei 18° fanden wir 10^5 Liter, so dass auch bei diesem bestuntersuchten Salz die Weilandschen Mes-

sungen bei weitem nicht genügen, eine experimentelle Entscheidung herbeizuführen, wir vielmehr die Hoffnung auf eine solche wohl für immer aufgeben müssen. Die Verschiedenheit, mit der beide Formeln dem Grenzwert bei kleinsten c zustreben, ist um so auffallender und schwerwiegender, als ja doch gerade in den äussersten Verdünnungen die Verhältnisse für den Physiker am leichtesten rechnerisch zu erfassen sein sollten.

Wir glauben noch den Nachweis dafür vervollständigen zu müssen, dass es uns angesichts der Erfolge, die die so viel durchsichtigere und bestechendere Debye-Hückelsche Theorie auf dem Gebiete des osmotischen Druckes und der Ionenaktivitäten erzielt hat, doch unberechtigt erscheint, die Hertzsche Formel, die den Nachteil der grösseren Kompliziertheit besitzt, ohne weiteres fallen zu lassen. Abgesehen von dem Umstand, dass sie die beiden fundamentalen Gesetzmässigkeiten der A-Kurven in verdünnten Lösungen, das Quadratwurzel- und das Kubikwurzelgesetz umschliesst, ist bemerkenswert, dass die beiden, von Fall zu Fall zu bestimmenden Konstanten A und B einigermassen den aus der Theorie abzuleitenden Bedingungen genügen. Benutzen wir z. B. die Formel, die Lorenz (loc. cit., S. 170) gibt, so erhalten wir für B die gefundenen Werte, wenn wir für die freie Weglänge der Ionen im Falle des KCl in Wasser bei 18° einen Wert von der Grössenordnung 10^{-8} cm einsetzen. Für Tetraäthylammoniumpikrat in Äthylalkohol ist der allerdings reichlich hoch erscheinende Wert 10^{-7} erforderlich. (Wir verhehlen nicht, dass es uns nicht gelingt, uns bei derartig grossen Ionen unter der „freien Weglänge" etwas Bestimmtes vorzustellen). Ferner soll die A-Konstante der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sein, und das Produkt AT muss einen Wert zwischen 200 und 17000 besitzen, wahrscheinlich in der Gegend von 5000. Es soll weiter nach P. Hertz und Lorenz (loc. cit., S. 167 f.) eine universelle Konstante sein, was aber, wie wir glauben, nicht in aller Strenge zuzutreffen braucht, weil der Einfluss der DK des Mediums auf die gegenseitige Anziehung der Ionen, der die Unsicherheit in den Wert von A hineinbringt, sehr wohl mit der Ionengrösse und besonders mit der Ionensolvatation wechseln kann (was übrigens schon P. Hertz bemerkt).

Wir haben auch diesmal, wie früher schon bei unseren Messungen in Wasser[1]) an den besten Messreihen die Hertz-Kurven geprüft und bringen hierunter die Werte der Konstanten.

[1]) Walden und Ulich, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 49 (1923).

Tabelle 4.

	Methylalkohol			Äthylalkohol					
	Tetraäthylammoniumpikrat						Tetramethylammoniumchlorid	Diäthylaminhydrochlorid	Isobutylaminhydrochlorid
	0°	25°	56°	0°	25°	56°	25°	25°	25°
Λ_∞ (Quadratwurzelgesetz)	72·5	102·9	153·4	32·0	51·5	88·7	50·6	47·1	42·3
Λ_∞ (Hertzformel)	72·5	103·0	153·4	31·9	51·2	88·3	50·6	47·2	42·6
B	0·195	0·13	0·07	0·35	0·21	0·13	0·17	0·16	0·22
$AT \cdot 10^{-3}$.	4·3	4·5	4·5–5·0	6·2	6·3	7·6	6	5·3—6·0	5·7—6·8

Nimmt man hinzu, dass wir früher in Wasser für AT 19 Werte, die sich auf Messungen bei 0, 18 und 100° bezogen, mitteilten, die sämtlich zwischen 2·6 und $3·9 \cdot 10^3$ lagen, so wird man berechtigt sein, von einer guten Bestätigung der Hertzschen Theorie zu sprechen, wenn auch ein Gang von AT mit der Temperatur und ein Ansteigen mit abnehmender DK vorhanden zu sein scheint. Es ist in hohem Grade bemerkenswert, dass die Hertzsche Formel sich so verschieden geneigten Λ-Kurven, wie denen in Wasser und Äthylalkohol, anpassen lässt, ohne dass die AT-Konstante grössenordnungsmässig schwankt.

Uns scheint also ein dringendes Bedürfnis vorzuliegen, dass von berufener physikalischer Seite in diesem Dilemma zwischen Hertzscher und Debye-Hückelscher Theorie ein entscheidendes Wort gesprochen wird.

2. Über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur; Zusammenhang mit der Viskosität des Lösungsmittels.

In einer früheren Abhandlung[1]) hatten wir für wässerige Lösungen festgestellt, dass es Ionen gibt, deren Beweglichkeiten (v) bei verschiedenen Temperaturen sich exakt umgekehrt proportional den Viskositäten (η) des Lösungsmittels bei diesen Temperaturen verhalten, die also dem Gesetz von Stokes-Einstein

$$v = \frac{K}{6\pi\eta r} \qquad (6)$$

[1]) Walden und Ulich, Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 220 (1923).

gehorchen, das für den einfachsten Fall: K (wirkende Kraft) = const. und r (Radius des Teilchens) = const., die Form $v \cdot \eta$ = const. annimmt. Es waren dies die grossen organischen Ionen Tetraäthylammonium-, Pikrat- und Acetation und das kleine, stark hydratisierte Lithiumion. Für nichtwässerige Lösungen hat P. Walden[1]) schon 1906, 1911 und 1913 an einem ausführlichen Material, das sich aber nicht über verschiedene Temperaturen, sondern über eine grosse Zahl von Lösungsmitteln erstreckt, die annähernde Konstanz des Produktes $\Lambda_\infty \cdot \eta$ für ein und dasselbe Salz nachgewiesen. Um diese Prüfung hier auch über mehrere Temperaturen auszudehnen, benutzen wir die Messreihen von Philip und Oakley in Nitromethan und von Walden, Ulich und Laun in Äthyl- und Methylalkohol. Die nachfolgende Tabelle 5 enthält ausser den Angaben über Lösungsmittel, Salz und Temperaturen die zugehörigen Λ_∞-Werte, die von uns selbst nach dem Quadratwurzelgesetz extrapoliert sind, sodann die Viskositäten, die für Nitromethan den Angaben von Philip und Oakley, für die beiden Alkohole den Messungen von Thorpe und Rodger entstammen[2]), endlich die Produkte $\Lambda_\infty \cdot \eta$. Angeschlossen sind die interessierenden Werte für Wasser als Lösungsmittel unter Angabe der Autoren, ebenfalls nach dem Quadratwurzelgesetz extrapoliert (η-Werte nach Hosking).

Bei der Durchsicht der für das Produkt $\Lambda_\infty \cdot \eta$ erhaltenen Zahlen ist zu bemerken, dass das grossionige „Normalsalz" Tetraäthylammoniumpikrat in Äthylalkohol und in Wasser den identischen Wert 0·56 ergibt, während die Werte für Methylalkohol nur wenig höher liegen (0·57 bis 0·59).

Dieses Salz erfüllt also in sehr exakter Weise die Regel

$$\Lambda_\infty \cdot \eta = \text{const.}$$

Dasselbe lässt sich für das ebenfalls nur aus grossen Ionen bestehende Salz Tetraäthylammoniumstyphnat sagen, das in Methylalkohol den Wert 0·66 ergibt, der auch für Äthylalkohol zuzutreffen scheint. Es ist hier zum erstenmal die genannte Regel auch für ein Salz, das ein mehrwertiges Ion, das der Styphninsäure (Trinitroresorcin), enthält, als gültig erwiesen worden. Für die übrigen Salze, die alle kleinere Ionen (Cl^-, K^+, J^-) enthalten, ist nach den schon seit Kohlrausch bekannten Temperaturkoeffizienten dieser Ionen in Wasser zu erwarten, dass sie in diesem Medium dem Stokesschen Gesetz

[1]) Vgl. „Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen", Leipzig 1924, Kap. V, II.

[2]) Die Werte wurden durch Herrn Dr. Laun nachgeprüft und bestätigt.

Tabelle 5.

Salz	$t°$	Λ_x	η	$\Lambda_x \cdot \eta$
Solvens: Nitromethan. $DK_{25} = 39$.				
KJ	0	91·4	0·00844	0·771
	25	124	0·00631	0·783
	40	145	0·00526	0·763
	55	167·5	0·00450	0·754
	70	194	0·00392	0·761
	85	218	0·00343	0·748
Solvens: Methylalkohol. $DK_{25} = 30$.				
Tetraäthylammoniumpikrat	0	72·5	0·008166	0·591
	25	102·9	0·005531	0·569
	56	153·4	0·003746	0·575
Tetramethylammoniumchlorid	0	80·3	0·008166	0·656
	25	117	0·005531	0·647
	56	173·0	0·003746	0·648
Diäthylaminhydrochlorid	0	74·0	0·008166	0·604
	25	108·3	0·005531	0·599
	56	159·6	0·003746	0·598
Isobutylaminhydrochlorid	0	67·0—67·2	0·008166	0·547—0·549
	25	98·8	0·005531	0·547
	56	146·4—147·0	0·003746	0·549—0·551
Tetraäthylammoniumstyphnat	0	82	0·008166	0·669
	25	120	0·005531	0·664
	56	173	0·003746	0·648
Solvens: Äthylalkohol. $DK_{25} = 24$.				
Tetraäthylammoniumpikrat	0	32·0	0·01770	0·566
	25	51·5	0·01085	0·559
	56	88·7	0·006313	0·560
Tetramethylammoniumchlorid	0	29·5—30·1	0·01770	0·522—0·533
	25	50·6	0·01085	0·549
	56	87·0—87·6	0·006313	0·549—0·553
Diäthylaminhydrochlorid	0	28	0·01770	0·49—0·50
	25	47·1	0·01085	0·511
	56	81—83	0·006313	0·511—0·524
Isobutylaminhydrochlorid	0	24·0—24·4	0·01770	0·425—0·432
	25	42·3	0·01085	0·459
	56	73—74	0·006313	0·461—0·467
Tetraäthylammoniumstyphnat	0	34—39	0·01770	0·60—0·69
	25	58—62	0·01085	0·63—0·67
	56	95—110	0·006313	0·60—0·70

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Salz	$t°$	Λ_x	η	$\Lambda_x \cdot \eta$
Solvens: Wasser.				
KJ (Kohlr.) . . .	18	130·5	0·01059	1·382
Tetraäthylammoniumpikrat (W. u. U.)	0	31·1	0·01793	0·558
	18	53·25	0·01059	0·564
	100	197	0·002845	0·559
Tetramethylammoniumchlorid (Bredig)	25	124?	0·00893	1·11?
Diäthylaminhydrochlorid (Bredig)	25	115?	0·00893	1·03?
Isobutylaminhydrochlorid (Bredig)	25	115?	0·00893	1·03?

nicht gehorchen, also einen abweichenden Wert des Produktes $\Lambda \cdot \eta$ ergeben, dagegen sollten sie, wie man aus Waldens Zusammenstellungen erschliessen kann, ihm in den anderen Lösungsmitteln folgen. Man sieht nun, dass die Werte des Produktes für *KJ* in Nitromethan sich von einem Mittelwert bei 0·76 nicht weit entfernen, dass jedoch ein leichter Gang unverkennbar ist. Und zwar liegt dieser in dem Sinne, dass Λ_x etwas weniger zunimmt, als man nach der Viskositätsabnahme erwarten könnte, das ist also eine Abweichung in derselben Richtung, wie sie für kleine Ionen im Wasser auftritt. Wir haben bei diesem Salz und in diesem Lösungsmittel mit seiner verhältnismässig hohen DK das Gültigkeitsgebiet des Stokesschen Gesetzes offenbar noch nicht ganz erreicht. Hiermit stimmt überein, dass Walden als Mittelwert für *KJ* aus zehn Messungsreihen in fünf Lösungsmitteln mit niedrigerer DK $\Lambda_\infty \cdot \eta = 0{\cdot}65$ findet (wenn auch dieser Wert, da die Grenzleitfähigkeiten, auf denen er beruht, nach anderen Methoden gefunden sind als die unsrigen, nicht streng mit unseren Zahlen vergleichbar ist).

Merkwürdig ist der Befund bei den drei isomeren Chloriden. Hier fällt im Methylalkohol, weniger im Äthylalkohol, die bemerkenswerte Konstanz des Produktes $\Lambda_\infty \cdot \eta$ über das ganze untersuchte Temperaturintervall hin auf. Vergleicht man aber die Konstanten der einzelnen Salze in beiden Lösungsmitteln miteinander, so findet man beträchtliche Abweichungen, und zwar bei allen dreien im gleichen Ausmass:

	In Methylalkohol	In Äthylalkohol
	für $t = 0°$, 25° und 56°	
Tetramethylammoniumchlorid . .	0·65	0·53—0·55
Diäthylaminhydrochlorid . . .	0·60	0·50—0·52
Isobutylaminhydrochlorid . . .	0·55	0·43—0·465

Wir könnten uns wohl erklären, wenn diese Salze, die das kleine *Cl*-Ion enthalten, sämtlich nicht dem Stokesschen Gesetz folgten. Der Umstand aber, dass sie dies für verschiedene Temperaturen innerhalb eines Lösungsmittels tun, von Lösungsmittel zu Lösungsmittel aber nicht, ist sehr befremdlich. Hält man den Einfluss der DK für allein massgebend, so sollte man erwarten, dass Methylalkohol bei 56° und Äthylalkohol bei 25° einander äquivalent wären, da sie dann annähernd gleiche DK (25 bzw. 24) besitzen, und in ihnen also gleiche Werte des Produktes auftreten müssten. Dass dies nicht der Fall ist, beweist, dass hier spezifische Einflüsse der Lösungsmittel vorliegen, und zwar in dem Sinne, als ob das Chlorion im Äthylalkohol durch Solvatation einen grösseren Radius besässe als im Methylalkohol. Oder sollten auch die Solvatationsverhältnisse der organischen Kationen je nach dem Lösungsmittel mit in Frage kommen? Weitere Versuche werden darüber mehr Klarheit erbringen.

3. Ionenwanderungsgeschwindigkeiten in Methyl- und Äthylalkohol.

Der Umstand, dass Tetraäthylammoniumpikrat sowohl in Wasser wie in den beiden Alkoholen sehr nahe gleiche Werte des Produktes $\Lambda_v \cdot \eta$ ergibt, legt die Vermutung nahe, dass das Stokessche Gesetz, wenn es für das ganze Salz besteht, auch für jedes seiner Ionen gilt, da es ein merkwürdiger Zufall wäre, wenn diese grossen Ionen, ganz gegen alle theoretischen Erwartungen, beide von ihm abwichen, und zwar gerade in der Weise, dass sich ihre Abweichungen gegenseitig aufwögen. Wir nehmen daher an, dass dem Tetraäthylammoniumpikrat die gleiche Überführungszahl, die es nach unseren früheren Ermittelungen bei 0° und 18° im Wasser besitzt, nämlich 0·52, auch in den beiden Alkoholen bei allen Temperaturen zukommt. Im Falle des Methylalkohols ist diese Annahme unsicherer, als beim Äthylalkohol, da hier das Produkt $\Lambda_\infty \cdot \eta$ ja einen etwas anderen Wert aufweist, als in den beiden anderen Lösungsmitteln, und wir, in Un-

kenntnis, welches der beiden Ionen sich unnormal verhält, durch unsere Festsetzung der Überführungszahl die Abweichung gleichmässig auf beide Ionen aufteilen.

Sind uns die Wanderungsgeschwindigkeiten des $N(C_2H_5)_4^+$- und des Pikrations bekannt, so gelangen wir über einige nach Goldschmidts Messungen von uns auf Grund des Quadratwurzelgesetzes ermittelte Λ_∞-Werte[1]) zu den übrigen Ionenbeweglichkeiten im Äthylalkohol bei 25°. Diejenigen bei den anderen beiden Temperaturen kann man dann wieder durch Anwendung der $\Lambda_\infty \cdot \eta =$ Konstanten auf die drei isomeren Ionen finden, doch haben sie weniger Bedeutung und sind deshalb hier weggelassen worden. Ferner nehmen wir an, dass die Änderungen dieser Konstanten für die drei Isomeren, die beim Übergang vom Äthyl- zum Methylalkohol auftreten, ganz auf Rechnung des Cl^- kommen, was wegen der genauen Übereinstimmung dieser Änderungen in allen drei Fällen sehr berechtigt erscheint. Dann können wir also auch die Beweglichkeiten der an diesen drei Salzen beteiligten Ionen im Methylalkohol berechnen. Wir erhalten nämlich aus (6):

$$v_{\text{Methylalk.}} = v_{\text{Äthylalk.}} \cdot \frac{\eta_{\text{Äthylalk.}}}{\eta_{\text{Methylalk.}}} . \qquad (7)$$

Auch hier sind wieder nur die 25°-Werte mitgeteilt. Zum Vergleich sind die Werte in Wasser bei 18° beigegeben.

Tabelle 6.
Ionenbeweglichkeiten.

Ion	Äthylalkohol $t = 25°$	Methylalkohol[2]) $t = 25°$	Wasser $t = 18°$
Pikrat$^-$	24·6	49	25·4
Tetraäthylammonium$^+$	26·9	54	27·8
$^1/_2$ Styphnat$^-$	31—35	66	—
Piperidin$^+$	27·1	—	—
Na^+	22·2	50	43·3
Cl^-	21·3	57	65·5
Trichloracetat$^-$	20·5	—	—
Tetramethylammonium$^+$	29·3	58	—
Diäthylammonium$^+$	25·8	51	—
Isobutylammonium$^+$	21·0	41	—
Ammonium$^+$	22	—	64

[1]) Siehe Anmerkung 1, S. 315.
[2]) Siehe Anmerkung 2, S. 315.

Es ist bemerkenswert, dass nach Berechnung der Geschwindigkeiten der drei isomeren Ionen in Methylalkohol für das Cl^- in allen drei Fällen fast genau der gleiche Wert (nämlich 59, 57 und 58) übrig bleibt, wodurch das nicht ganz hypothesenfreie Berechnungsverfahren sehr gestützt wird.

Auch in Äthylalkohol zeigt sich die Additivität der Ionenbeweglichkeiten in vorzüglicher Weise. Wir geben für beide Solventien eine Tabelle der aus unseren Beweglichkeiten errechneten und der gefundenen Λ_∞-Werte bei 25°. Die Zahlen, die keine Beweiskraft haben, da in ihnen die Geschwindigkeit eines nur einmal in der Tabelle auftretenden Ions enthalten ist, sind eingeklammert (Tabelle 7).

---

[1]) Es handelt sich um folgende Zahlen:

Salz	Piperidinpikrat	Piperidinchlorid	*Na*-Pikrat	*NaCl*	*Na*-Trichloracetat	Piperidintrichloracetat	NH_4Cl	NH_4-Pikrat	NH_4-Trichloracetat
$\Lambda_\infty =$	51·7	48·4	46·7	43·5	42·9	47·4	45·3	46	42·0

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: Der inzwischen erschienenen Arbeit von Goldschmidt und Aas [Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 433 (1924)] entnehmen wir noch folgende Λ_∞-Werte in Methylalkohol bei 25°, von uns nach dem Quadratwurzelgesetz extrapoliert:

Salz	*Na*-Pikrat	*Na*-Dichloracetat	*Na*-Salicylat	*Na*-3,5-Dinitrobenzoat	*Na*-2,4-Dinitrobenzoat
$\Lambda_\infty =$	97—98	98	95—96	88	87·6

Dazu noch den dort mitgeteilten Wert für *NaCl* 104·2, der aber vermutlich nicht nach dem Quadratwurzelgesetz extrapoliert ist. Da aber die bezüglichen Einzelmessungen in genannter Arbeit nicht publiziert sind, vermögen wir ihn nicht nachzuprüfen.

Es werden jetzt ferner zur Berechnung von Ionenbeweglichkeiten in Methylalkohol folgende, aus älteren Goldschmidtschen Messungen in Äthylalkohol gewonnenen Λ_∞-Werte von Wichtigkeit (sie sind allerdings erheblich unsicherer, als die schon aufgeführten):

Salz	*Na*-Dichloracetat	*Na*-Salicylat	*Na*-3,5-Dinitrobenzoat	*Na*-2,4-Dinitrobenzoat
$\Lambda_\infty =$	etwa 45	etwa 41	40·5	etwa 42

Wir vermögen aus diesen, indem wir die Wanderungsgeschwindigkeit des Na^+ abziehen, die Beweglichkeiten der betreffenden Anionen zu ermitteln, welche wir sämtlich nach Formel (7) auf Methylalkohol umrechnen können. Die Resultate sind in Tabelle 6 und 7 mit berücksichtigt.

Tabelle 7.

Salz	Äthylalkohol		Methylalkohol[1]	
	Λ_∞ ber.	Λ_∞ gef.	Λ_∞ ber.	Λ_∞ gef.
Tetraäthylammoniumpikrat	51·5	51·5	103	102·9
Tetramethylammoniumchlorid	(50·6)	50·6	115	117
Diäthylaminhydrochlorid	(47·1)	47·1	108	108·3
Isobutylaminhydrochlorid	(42·3)	42·3	98	98·8
Tetraäthylammoniumstyphnat	(58—62)	58—62	(120)	120
Piperidinpikrat	51·7	51·7	—	—
Piperidinchlorid	48·4	48·4	—	—
Piperidintrichloracetat	47·6	47·4	—	—
Natriumpikrat	46·8	46·7	99	97—98
Natriumchlorid	43·5	43·5	107	104
Natriumtrichloracetat	42·7	42·9	—	—
Natriumdichloracetat	(45)	ca. 45	95	98
Natriumsalicylat	(41)	ca. 41	87	95—96
Natrium-2,4-Dinitrobenzoat	(42)	ca. 42	89	87·6
Natrium-3,5-Dinitrobenzoat	(40·5)	40·5	86	88
Ammoniumpikrat	47	46	—	—
Ammoniumchlorid	43	45·3	—	—
Ammoniumtrichloracetat	42·5	42·0	—	—

Schon früher ist für äthyl- und methylalkoholische Lösungen versucht worden, Ionenbeweglichkeiten zu berechnen, mit zum Teil sehr abweichendem Ergebnis[2]). Doch ruhen diese älteren Werte durchweg auf sehr unsicherer Basis im Vergleich zu den unsrigen, so dass uns eine Diskussion hierüber nicht notwendig erscheint.

Die Tabelle 6 zeigt, dass die einfach gebauten (elementaren) Ionen, z. B. Cl^- und Na^+ [3]), die im Wasser den vielatomigen Pikrinsäure- und Tetraäthylammoniumionen an Geschwindigkeit weit überlegen sind, in Medien mit abnehmender DK diesen Ionen gleichkommen und schliesslich sogar unter sie herabsinken. Hierin kommt wahrscheinlich der Einfluss der zunehmenden Solvatation zum Ausdruck, denn das Kraftfeld der Ionen wird um so weiter in die umgebende Flüssig-

[1]) In dieser Tabelle sind also folgende unabhängig voneinander, lediglich nach dem Stokesschen Gesetz berechnete Ionen enthalten: Tetraäthyl-, Tetramethyl-, Diäthyl-, Isobutylammoniumion, Pikrat-, Dichloracetat-, Salicylat-, 2,4- und 3,5-Dinitrobenzoation. Die erzielten Übereinstimmungen sind also sehr bemerkenswert.

[2]) Vgl. „Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen" Kap. VI C, sowie „Das Leitvermögen der Elektrolyte" I, E III, § 1 u. 2. Die älteren Berechnungen P. Waldens bestätigen sich übrigens meist recht gut.

[3]) Aber auch NH_4^+.

keit hinaus wirksam sein, je geringer deren DK ist. Bei den grossen Ionen dagegen wird das Kraftfeld offenbar weitgehend abgeschirmt, so dass diese praktisch unhydratisiert sind, oder jedenfalls ihr an sich schon grosser Radius mit abnehmender DK durch zunehmende Solvation prozentual nur so wenig vergrössert wird, dass die Wanderungsgeschwindigkeit darunter nur wenig leidet.

Isomere Ionen.

Sehr bemerkenswert ist ferner die Abstufung in den Beweglichlichkeiten der drei isomeren Ionen (die übrigens ganz hypothesenfrei schon aus den Λ_∞-Werten der drei Chloride selbst hervorgeht). Für die alte Streitfrage, ob isomere Ionen gleich schnell wandern, ist dies neues schwerwiegendes Material, und es zeigt sich, dass die zuerst von W. Ostwald 1888 ausgesprochene Ansicht, dass isomere Ionen gleiche Geschwindigkeit besitzen, für Kationen sicher nicht zu Recht besteht. Für wässerige Lösungen ist dies schon wahrscheinlich gemacht worden durch die im „Leitvermögen der Elektrolyte" I, S. 347 gegebene Zusammenstellung. Doch wohnt dieser, die an die in verhältnismässig niedrigen Verdünnungen gemessenen Λ-Werte Bredigs anknüpft, eine geringere Beweiskraft inne, als unseren neuen Resultaten.

Während nun nach Bredig in wässerigen Lösungen und bei 25° isomere primäre und sekundäre Kationen noch gleich schnell wandern, sind hier auch diese Typen voneinander geschieden:

Kation	Primär $N(C_4H_9)H_3^+$	Sekundär $N(C_2H_5)_2H_2^+$	Quaternär $N(CH_3)_4^+$
Beweglich in CH_3OH	41	51	58
„ „ C_2H_5OH . . .	21	25·8	29·3
„ „ H_2O (Bredig) . .	**38·7**	**38·5**	46·5

Die Unterschiede der von uns gefundenen Λ_∞-Werte sind so bedeutend und bei allen drei Temperaturen und in beiden Lösungsmitteln so übereinstimmend, dass ein Irrtum ausgeschlossen ist.

Es wird also deutlich, dass die Gestalt der Ionen von höchst bestimmendem Einfluss auf die Beweglichkeit ist, und zwar in der Weise, dass die Ionen, je symmetrischer sie gebaut sind, um so schneller wandern. Schon G. Bredig (1894) konnte aus seinen Messungen folgern, dass bei metameren Ionen die Wanderungsgeschwindigkeit um

so grösser ist, je symmetrischer die Substitution im Typus NH_4 bei gleicher Zusammensetzung ist. Dies ist jedoch nur einer der bestimmenden Faktoren. Man vergleiche z. B. nur die eigenartige Verschiebung der Ionenbeweglichkeiten beim Übergang von Wasser zu Äthylalkohol:

$t = 25°$	NH_4^+	$C_4H_9NH_3^+$	$(C_2H_5)_2NH_2^+$	$(CH_3)_4N^+$
In Wasser	75·0	38·7	38·5	46·5
In Äthylalkohol . . .	22	21	25·8	29·3

In Wasser hat das symmetrische Ion $[NH_4]^+$ mit dem kleinsten Radius und der Atomzahl 5 (vgl. auch R. Lorenz) die doppelte Beweglichkeit wie das weniger symmetrische Ion $[C_4H_9 . NH_3]^+$ mit der Atomzahl 17. In Äthylalkohol dagegen weist $[NH_4]^+$ gegenüber dem ebenfalls symmetrischen, aber komplexen Ion $(CH_3)_4N^+$ eine geringere Beweglichkeit auf. Neben der Symmetrie kommt daher auch der chemischen Natur der Kationen eine mitbestimmende Rolle zu. Die Ionenbeweglichkeit steigt in der Reihenfolge: primärsubstit. < sekundär (< tertiär) < quaternär. Man kann vielleicht an die mitwirkende Rolle der durch die Zahl der Substituenten und deren Natur beeinflusste zentrale Lage der Ladung denken; diese könnte den Solvatationsgrad oder -zustand der Kationen verändern. Nach allem wird man dem Symmetriegrad, der Grösse und Solvatation der isomeren Ionen den wesentlichen Einfluss auf die Beweglichkeitsunterschiede beilegen können.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass ebenso wie in Wasser, so auch in nichtwässerigen Lösungen die Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration allgemein den von Kohlrausch entdeckten Quadrat- und Kubikwurzelgesetzen gehorcht. Die Extrapolation erfolgt also auch in nichtwässerigen Lösungen am rationellsten nach diesem, von Debye und Hückel theoretisch begründeten Quadratwurzelgesetz.

2. Das Gebiet der „verdünnten" Lösungen, für welches das Kubik- bzw. das Quadratwurzelgesetz Geltung hat, rückt mit abnehmender DK der Medien in immer höhere Verdünnungsbereiche hinauf.

3. Die zahlreichen, meist den früheren und weniger zuverlässigen Messungen entlehnten Beweise für die Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes in nichtwässerigen Lösungen können nicht als beweiskräftig angesehen werden.

4. Es wird hervorgehoben, dass die Hertzsche Theorie der Ionenbeweglichkeit, obgleich sie mit der von Debye und Hückel entwickelten nicht vereinbar zu sein scheint, trotzdem den tatsächlichen Verhältnissen ebenso gerecht wird. Eine experimentelle Entscheidung zwischen beiden Theorien ist zur Zeit nicht möglich oder überhaupt aussichtslos, daher ist eine weitere theoretische Bearbeitung von berufener physikalischer Seite ein dringendes Bedürfnis.

5. Es wird neues Material für die von Walden entdeckte, aus dem Gesetz von Stokes-Einstein folgende Gesetzmässigkeit $\Lambda_\infty \cdot \eta =$ konst. beigebracht.

6. Es werden Ionenbeweglichkeiten in Äthyl- und Methylalkohol für Temperaturen zwischen 0° und 56° berechnet.

7. Es wird gezeigt, dass isomere (organische) Kationen nicht gleich schnell wandern, indem die Zahl, Natur und Symmetrie der Substituenten im Ammoniumradikal einen sichtbaren Einfluss ausübt.

Rostock, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Juli 1924.

Eine Bemerkung zu der Arbeit
der Herren A. Eucken und O. Neumann
Zur Kenntnis des Wiedemann-Franzschen Gesetzes. I.

Von

O. Feussner.

(Eingegangen am 21. 10. 24.)

Im 111. Band, Heft 5/6 veröffentlichen die beiden genannten Herren eine Untersuchung über die Wärmeleitfähigkeit der Metalle und stellen dabei fest, dass insbesondere bei Antimon und Wismut das Wärmeleitvermögen abhängig ist von der Korngrösse der verwendeten Materialien. Die Verfasser glauben, eine Erklärung hierfür darin zu finden, dass sie zwei verschiedene Wärmeleitfähigkeiten unterscheiden, und zwar einmal die sogenannte Kristall-Leitfähigkeit und zweitens die metallische Wärmeleitfähigkeit.

Es sei gestattet, im folgenden auf eine Erklärungsmöglichkeit hinzuweisen, die von den Herren Eucken und Neumann offenbar übersehen worden ist. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Wärmeleitfähigkeit bei nicht regulären Materialien in den verschiedenen Kristallrichtungen verschiedene Grösse hat. Betrachtet man nun im Sinne der Einstein-Debyeschen Theorie die Wärmebewegung als eine fortschreitende elektromagnetische Welle, die das Kristallmaterial fortlaufend durcheilt, so ist einleuchtend, dass, wenn diese Welle auf eine Grenzfläche trifft, hinter der im Sinne des Fortschreitens der Welle eine Änderung des Wärmeleitvermögens eintritt, an eben dieser Grenzfläche nicht nur eine Brechung der Richtung des Fortschreitens eintritt, sondern auch eine teilweise Reflexion. Dies würde aber bedeuten, dass der Kristall, aus dem die Wärme heraustritt, im allgemeinen eine höhere Temperatur haben muss, als der, in welchen sie eintritt.

Ich möchte glauben, dass diese Erklärung um so einleuchtender ist, als die Herren Eucken und Neumann an Materialien regulären Aufbaues einen solchen Effekt wie bei Antimon und Wismut nicht gefunden haben.

Hanau, 18. Oktober 1924. Physik. Lab. d. W. C. Heraeus G. m. b. H.

Piezochemische Studien. XXVI.

Der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit. Das System Naphthalin-Tetrachloräthan.

Von

Ernst Cohen, Wilhelma A. T. de Meester und A. L. Th. Moesveld.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 11. 24.)

1. Die Untersuchungen über den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit von Stoffen[1]) haben ergeben, dass dieser Einfluss ein ziemlich geringer ist, verglichen mit demjenigen, den die Temperatur darauf ausübt. Dennoch sind einige Fälle bekannt geworden, in welchen der Effekt des Druckes ein ganz bedeutender ist. So erhebt sich von selbst die Frage: wie verläuft in solchen Fällen die Löslichkeit als Funktion des Druckes?

Theoretische Überlegungen, auf welche wir sogleich zurückkommen werden, ergeben, dass grössere Effekte nur in denjenigen Fällen zu erwarten sind, in denen der Druck die Löslichkeit erniedrigt. Da nun diese Abnahme mit steigendem Druck notwendiger Weise geringer werden muss, erhebt sich die Frage, ob die Löslichkeit durch ein Minimum gehen, oder bei steigendem Druck sich asymptotisch einem bestimmten Werte nähern wird.

Gelegentlich einer früheren von uns ausgeführten Untersuchung[2]) fanden wir, dass die Ergebnisse der betreffenden Löslichkeitsbestim-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 432 (1909); **69**, 102 (1909); **75**, 257 (1910); **93**, 385 (1919); **94**, 210 (1920); **104**, 323 (1923); **105**, 155 (1923); Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2632, (1916).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919); speziell S. 433 ff.

mungen sich gut mittels einer parabolischen Kurve darstellen liessen, so dass das Vorhandensein eines Minimums vermutet werden konnte. Dieses lag indes ausserhalb des experimentell untersuchten Gebietes. Da es ausserdem bei einem Drucke zu erwarten war, der mehr als zweimal so hoch war, als derjenige, bei welchem noch Versuche ausgeführt waren, durfte dieser Extrapolation grosse Bedeutung nicht beigelegt werden. Es war somit wichtig, in erster Linie zu versuchen, ein System von Stoffen ausfindig zu machen, das sich besser zu einer solchen Untersuchung eignete.

2. Beim Aufsuchen eines derartigen Systems kann man zwei verschiedene Wege einschlagen: Liegt die Möglichkeit vor, auf theoretischem Wege die Bedingungen aufzufinden, welchen genüge geleistet werden muss um eine stark gekrümmte Löslichkeitskurve zu erhalten, so lässt sich ein derartiger Fall ohne weiteres untersuchen. Da aber die Krümmung jener Kurve u. a. von den Kompressibilitäten des Bodenkörpers und der gesättigten Lösung abhängt und die betreffenden Daten im allgemeinen gänzlich fehlen, wenn es sich um den Bodenkörper handelt, während die Bestimmung dieser Daten sehr zeitraubend ist und sich keineswegs zur ersten Orientierung eignet, so haben wir den zweiten Weg eingeschlagen, d. h. wir haben versucht Systeme ausfindig zu machen, bei welchen der Druck einen bedeutenden Einfluss auf die Löslichkeit ausübt. In einem derartigen Falle muss sich nämlich die Löslichkeitskurve bei Erhöhung des Druckes bald umbiegen, da anderenfalls negative Werte der Löslichkeit auftreten müssten.

Zwecks Auffindung solcher Systeme ist es nur erforderlich, die fiktive Volumänderung beim Lösungsvorgang zu ermitteln, wofür mehrere Verfahren zur Verfügung stehen. Aber auch bei solchen Stoffen, bei denen der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit gering ist, lässt sich ein Minimum erwarten, da eine selbe Krümmung bei einer Kurve, welche nur wenig nach unten gerichtet ist, die Kurve bei viel geringerem Drucke aufwärts biegen macht.

3. Sehen wir ab von den Komplikationen, die eintreten, falls der Dampf der gesättigten Lösung dem Raoultschen Gesetze nicht folgt, so können wir schreiben:

$$\frac{dlc}{dp} = \frac{-\Delta v}{RT},$$

wo c die Konzentration der gelösten Substanz in Molekularprozenten darstellt, p den Druck, T die Temperatur, Δv die fiktive Volumänderung bei T und p, und R die Gaskonstante.

Die Gestalt der Kurve, welche die Löslichkeit als Funktion des Druckes darstellt, wird nunmehr bestimmt durch den Wert von v als Funktion des Druckes.

$$\frac{d(\Delta v)}{dp} = \frac{\partial(\Delta v)}{\partial p} + \frac{\partial(\Delta v)}{\partial c}\frac{\partial c}{\partial p}.$$

Der erste Term des zweiten Gliedes stellt die Änderung dar, die v mit dem Druck erfährt infolge der Differenz der Kompressibilitäten der festen Substanz und ihrer unterkühlt gedachten Schmelze. Der zweite Term bezieht sich auf die Änderung, welche die Mischvolumänderung des Lösungsmittels und der unterkühlt gedachten Schmelze bei einer Änderung des Druckes und der Konzentration erfährt. Aus Fig. 1 ist dieses leicht zu ersehen[1]). Bei höherem Drucke kommt ja sowohl die Kurve EFG wie der Punkt H niedriger zu liegen. Ausserdem aber verschiebt sich EFG nicht parallel zu sich selbst, während auch der Punkt H seinen Platz nicht beibehält. Machen wir nun in erster Annäherung die Annahme, dass v eine lineare Funktion des Druckes ist, so ist

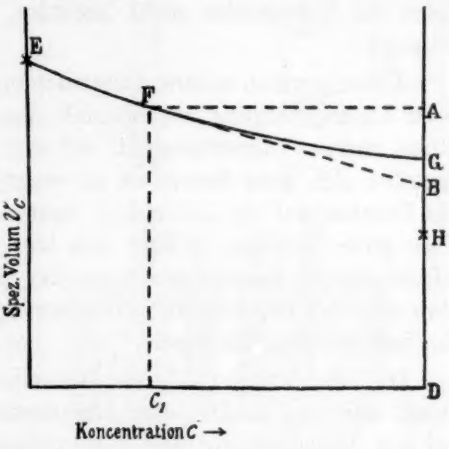


Fig. 1.

$$\frac{dlc}{dp} = \frac{\alpha + \beta p}{RT}$$

oder bei konstanter Temperatur:

$$\frac{dlc}{dp} = A + Bp,$$

$$l \cdot c = Ap + \frac{B}{2}p^2 + C.$$

Es liegt also, abhängig von dem Vorzeichen und dem Werte der Koeffizienten, die Möglichkeit für ein Minimum in der Löslichkeit vor. Es ist aber ebenfalls die Möglichkeit für einen asymptotischen Gang

[1]) Näheres über diese Figur in Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 438 (1919).

der Löslichkeitskurve vorhanden. Beachten wir allein den Einfluss der Kompressibilitäten auf den Wert von v, so ist es sehr gut möglich, dass v nicht linear vom Drucke abhängt, sondern bei steigendem Drucke sich dem Werte Null nähert. Die Untersuchungen von Bridgman[1]) haben nämlich ergeben, dass die Schmelzvolumänderung (diese bildet indes nur einen Term von v, es sei denn, dass der Lösungsvorgang in der gesättigten Lösung ohne Kontraktion vor sich geht) sich bei steigendem Drucke dem Werte Null zu nähern scheint. Hierbei ist indes die Temperatur nicht konstant, sondern mit dem Drucke ansteigend.

4. Gelegentlich unserer Untersuchung über die fiktive Volumänderung beim Lösungsvorgang zog speziell das System Naphthalin-Tetrachloräthan unsere Aufmerksamkeit auf sich[2]). Es stellte sich heraus, dass dasselbe sich ganz besonders zu einer Untersuchung über den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit eignet. Es ist ja nicht nur v in diesem Falle gross, sondern es lässt sich hier ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung der gesättigten Lösungen anwenden. Man ermittelt nämlich auf pyknometrischem Wege das spezifische Volum der betreffenden Lösungen.

Die benutzte Methode zur Bestimmung der Löslichkeitskurve unter Druck war eine direkte, eine Abänderung derjenigen, welche wir früher bei der Untersuchung des Systems *m*-Dinitrobenzol-Äthylacetat verwendet hatten.

Da die Lösung des Naphthalins in Tetrachloräthan sich in Berührung mit der eisernen Wand der Kompressionsbombe dunkel färbt, stellte es sich als unerlässlich heraus, die Lösungen in Glas zu schütteln.

War das Lösungsgleichgewicht unter Druck erreicht, so presste man die gesättigte Lösung, unter Beibehaltung des Gleichgewichtsdruckes aus dem Glasgefäss, in welchem sie sich in der Bombe befand, in einige Pipetten. Aus diesen überführte man die (bei t und p) gesättigte Lösung in ein Pyknometer zwecks Feststellung des spezifischen Volumens der Lösung.

Mittels der früher von uns gefundenen Gleichung, welche den Zusammenhang zwischen dem spezifischem Volum und der Konzentration der Lösungen darstellt, lässt sich letztere berechnen.

---

[1]) Phys. Rev. N. S. **6**, 94 (1915).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 103 (1924).

Die verwendeten Materialien.

5. Das bei dieser Untersuchung verwendete Tetrachloräthan, sowie das Naphthalin waren dargestellt und gereinigt in der bereits früher von uns beschriebenen Weise [1]).

Die Apparate.

6. Auch die Einrichtung der Schaukelbombe, des Thermostaten, des Piezostaten, Manometers und der Druckwage, sowie die benutzten Thermometer wurden bereits früher beschrieben [2]). Die Schaukelbombe (Fig. 2) war die nämliche, die bei der Untersuchung über den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit des Thallosulfats zur Verwendung gekommen war, wobei indes zu bemerken ist, dass die Stahlstange K durch eine kürzere ersetzt wurde, so dass in dem Schenkel A ein grösserer Raum für das Quecksilber blieb. So wurde es möglich, eine grössere Quecksilbermenge aus dem andern Schenkel auszutreiben, indem man Öl in A hinüberpresste.

7. Die in diesen Versuchen benutzte Löslichkeitspipette wurde von einem Rohr A (Fig. 3) gebildet, welches am unteren Ende in eine Kapillare B endete, am oberen Ende mittels eines sorgfältig eingeschliffenen Glasstopfens C verschlossen werden konnte. Durch Verwendung von Ramsay-Fett liess sich eine vollkommene Dichtung

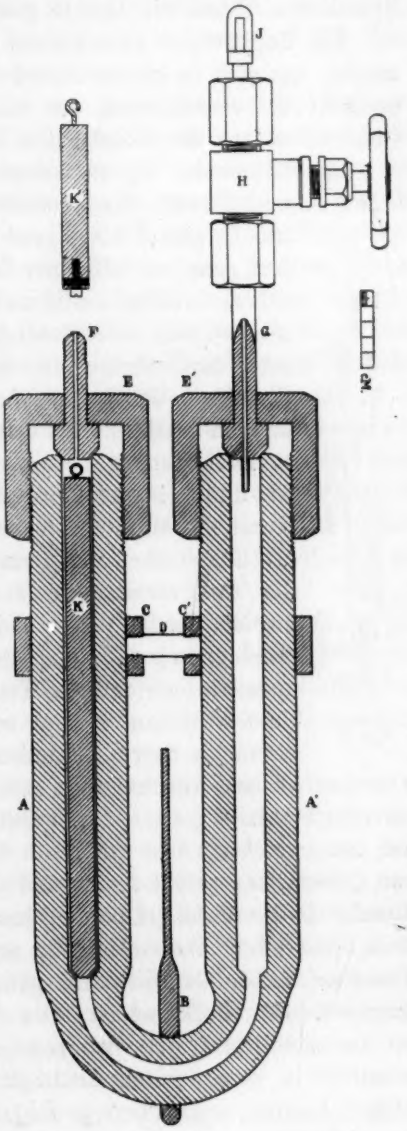


Fig. 2.

[1]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **42**, 779 (1923); Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 103 (1924), speziell S. 105.]

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 323 1923); **93**, 385 (1919).

erzielen. Während des Schüttelns der Pipette in der Bombe hielten wir den Stopfen auf A gedrückt mittels zweier eiserner, durchbohrter Plättchen (E und D), welche mittels dünner Eisendrähte GG_1 miteinander verbunden waren in der Art und Weise wie es die Figur zeigt. Eine Spiralfeder T hält die Drähte gespannt.

Die Kapillare B ist während des Schüttelns in Quecksilber eingetaucht, das sich in einem Glasnäpfchen H befindet. Dieses ist mittels eines Korkes verschlossen, der seitlich einen Schlitz hat, welcher dem Quecksilber aus der Bombe den Durchgang gestattet.

Das Füllen der Pipette zwecks Ausführung einer Bestimmung geschah folgenderweise: Man verschliesst die Pipette A mit dem Finger bei B, gibt 1 bis 2 ccm Quecksilber hinein und füllt sodann fast ganz an mit einer Lösung von Naphthalin in Tetrachloräthan, welche bei dem Drucke, bei dem man den Versuch auszuführen beabsichtigt, noch ungesättigt ist. Ausserdem setzt man noch soviel festes Naphthalin zu, dass nach dem Erreichen des Druckgleichgewichtes noch Bodenkörper vorhanden bleibt. Man verschliesst die Pipette mittels C, setzt soviel Lösung zu, dass auch der Stopfen ganz damit gefüllt ist, und bringt die Spiralfeder, die Eisenplättchen D und E, sowie die Drähte GG_1 an ihren Platz.

Fig. 3.

Inzwischen hat man den Verschluss E' der Bombe mit der Hahnvorrichtung H umgekehrt zwischen den Rändern zweier Tische gelegt und die Kapillare G (der Hahn H ist geschlossen) ganz mit Quecksilber gefüllt. In den nunmehr aufwärts gerichteten Teil der Kapillare bringt man einen Baumwollebausch und schiebt über die Kapillare ein dickwandiges Stück Gummischlauch. Auch dieses füllt man mit Quecksilber und verbindet es mit der Glaskugel K (Fig. 3), die man zuvor gleichfalls ganz mit Quecksilber gefüllt hat. Zweck dieser Kugel ist, zu erreichen, dass während des Schüttelns die Kapillare G ganz mit Quecksilber gefüllt bleibt und die Lösung nicht mit dem Eisen der Bombe in Berührung kommen kann. Wird hierfür nicht gesorgt, so tritt nicht allein Verunreinigung der Lösung ein, sondern es wird bei Drucken, höher als 750 Atmosphären, die Lösung aus dem Hahne H gepresst. Die Glaskugel ist beim Aufsetzen auf die Gummiverbindung so zu orientieren, dass während des Schüttelns (wobei die Pipette ziemlich in eine horizontale Lage kommt), die Öffnung K des Röhrchens L stets nach oben gerichtet bleibt. Sollte dennoch während des Schüttelns etwas Lösung in die Kugel geraten, so bleibt sie doch

darin abgeschlossen[1]), da in dem Röhrchen L stets Quecksilber vorhanden bleibt, so dass die Lösung nie in den Hahn geraten kann.

Beim Zapfen der Lösung (Pipette und Kugel werden dann in vertikale Lage gebracht) kann die Lösung unbehindert durch K und L austreten; das Quecksilber in G (Fig. 2) wird manchmal als Vorlauf ausgetrieben, manchmal auch von der Lösung verdrängt und fällt dann gleichfalls in K.

In das Röhrchen M bringt man ein festes Baumwollpfröpfchen, schiebt über M ein dickwandiges Stückchen Gummirohr und verbindet die Pipette A mit M. Dreht man nunmehr die Hahnvorrichtung mit der Pipette um 180°, so hängt die Pipette an dem Hahn. Nunmehr wird B mittels eines Pfropfens auf das Quecksilbernäpfchen H gesteckt.

Nachdem in den Schenkel A' der Bombe eine gewisse Menge Quecksilber gegeben ist, taucht man die Pipette in diesen Schenkel ein, dafür Sorge tragend, dass das Quecksilber bis am oberen Rande dieses Schenkels steht, bevor man den Verschluss E' auf diesen Schenkel schraubt. Damit das Quecksilber beim Eintauchen der Pipette in A' bis zum oberen Rande dieses Schenkels steigt, bringt man in den Schenkel A eine Stahlstange K', welche etwa ein Drittel der Länge der in der Figur gezeichneten Stange K besitzt. Die kurze Stange K' trägt an ihrem unteren Ende eine kleine Lederscheibe. Das Ganze lässt sich wie ein gut schliessender Stempel in dem Schenkel A auf und ab bewegen, welcher das dort vorhandene Quecksilber nach A' drückt, bis es den oberen Rand erreicht. Man richtet sich so ein, dass die in der Bombe vorhandene Quecksilbermenge derart bemessen ist, dass die Stange in A dann gerade unter dem oberen Rande von A endet. Der noch frei gebliebene Raum von A wird mit Öl angefüllt. Sodann verschliesst man A durch Aufsetzen von E.

8. Man lässt die Schüttelbombe nunmehr in den Thermostaten herab, verbindet den Schenkel A mit der Druckkapillare und setzt den Motor in Gang, welcher die Bombe in schaukelnder Bewegung hält.

9. Meist wurde das Schütteln während 18 Stunden fortgesetzt, vom Nachmittage bis zum nächsten Morgen. Das Quecksilber, welches man ursprünglich in die Pipette gegeben hat, vermehrt um die infolge der Kompression eingetretene Menge, sorgt für eine intensive Durchmischung der Lösung. Ausserdem aber schwimmt der „Bodenkörper“ in der Lösung, sodass, selbst falls eine grössere Menge fester Substanz vorhanden ist, diese das Rühren nicht verhindert.

[1]) Während des Schüttelns wird die untere Hälfte der Kugel, in welche L mündet, stets mit Quecksilber gefüllt bleiben.

10. Sollen, zwecks Analyse der gesättigten Lösung, nach dem Schütteln derselben Proben entnommen werden, so verfährt man folgendermassen: Man stoppt den Motor, wobei dafür gesorgt wird, dass die Bombe sich in vertikaler Lage befindet. Über das Stahlröhrchen J (Fig. 2) schiebt man, nachdem man die Glaskappe entfernt hat, welche es gegen Verunreinigung durch das Öl des Thermostaten schützte, ein Gummiröhrchen, und steckt in dieses eine kleine Glaspipette, welche an beiden Seiten einen Glashahn trägt. Sodann öffnet man den Hahn H sehr vorsichtig, mittels einer speziell dazu verfertigten Vorrichtung. Bei dieser Manipulation sorgt man dafür (durch Einführen von Öl in die Bombe mittels der Presspumpe des Piezostaten, welche man dabei mit der Hand betätigt), dass der Druck in der Bombe möglichst konstant bleibt.

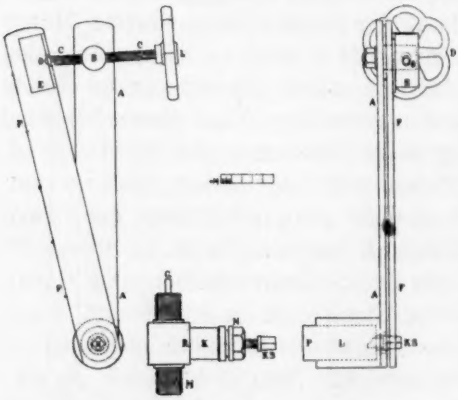


Fig. 4.

Der betreffende Schlüssel (Fig. 4) setzt sich aus zwei Hebeln zusammen, A und F, die sich mittels des Rades D, das die Schraube CC in Drehung versetzen kann, ganz allmählich gegeneinander verschieben lassen. Während AA eine feste Lage einnimmt, wird FF in Bewegung gebracht, wobei sich der Hahn K sehr langsam öffnet.

Es stellte sich nun heraus, dass sich beim Zapfen der Lösung in der Kapillare G, speziell an der Stelle, wo der Übergang von hohem Druck auf 1 Atmosphäre stattfindet, stets eine gewisse Menge festen Naphthalins absetzte. Infolgedessen traten nicht unbedeutende Unterschiede auf zwischen den Konzentrationen von Teilen der Lösung, die unmittelbar nacheinander der Bombe entnommen wurden. Wir haben den Grund dieser Erscheinung näher untersucht, wobei sich folgendes ergab: Sie ist der Tatsache zuzuschreiben, dass an der Stelle, wo der Übergang von hohem Druck auf 1 Atmosphäre stattfindet, eine nicht unbedeutende Abkühlung der Lösung eintritt. Wir waren imstande nachzuweisen, dass mechanisch mitgerissenes Naphthalin (der „Bodenkörper“ ist hier leichter als die gesättigte Lösung) die Erscheinung nicht bedingte, denn die Erscheinung trat gleichfalls ein, wenn man die Pipette mit einer ungesättigten Lösung füllte, und „Bodenkörper“ vor-

handen war in Form gegossener Stäbchen, die in Leinwandsäckchen eingenäht waren.

Die beschriebene Störung kam sofort zum Verschwinden, als man während des Abzapfens der gesättigten Lösung gegen den Teil *H* des Hahnes einen warmen Luftstrom richtete.

Wir erzeugten denselben mittels eines „Fön", eines Apparates, der bei den Friseuren zum schnellen Trocknen der Haare im Gebrauch ist. Man schaltete den Apparat in die Lichtleitung (220 Volt) hinter einem Glühlampenwiderstand, so dass die ausströmende Luft eine Temperatur von etwa 50 Grad annahm. Ein Inlösunggehen von „Bodenkörper" während dieses Erwärmens braucht man nicht zu befürchten; die vorhandenen Baumwollbausche bewirken, dass das feste Naphthalin nicht höher geraten kann, als bis zum unteren Ende der kleinen Glaskugel. Da die Bombe sich während des Abzapfens fast bis *H* unter dem Öl des Thermostaten befindet, kann der warme Luftstrom auf diesen Teil einen Einfluss nicht ausüben. Meist wurden hintereinander in einigen Pipetten je 8 ccm gesättigter Lösung gezapft, nachdem einige ccm Vorlauf für sich gesammelt waren.

11. Wir ermittelten die Konzentration der gesättigten Lösungen, wie bereits oben mitgeteilt wurde, durch Bestimmung des spezifischen Volums derselben bei 30·00° C. In das schräg ausgezogene Ende der Pipette *A* steckt man einen Baumwollebausch und verbindet dasselbe mittels eines kurzen Gummischlauches mit einem Pyknometer (Inhalt etwa 6 ccm) nach Sprengel-Ostwald-Holleman[1]). An den andern Schenkel dieses Pyknometers verbindet man einen sehr dünnen Gummischlauch, an das freie Ende der Pipette einen Pressballon aus Gummi. Nunmehr taucht man die Pipette sowie das Pyknometer in einen Thermostaten, der vorn und hinten Fenster hat (Temperatur 30·00° C.) und öffnet beide Hähne der Pipette, nachdem das Ganze (nach etwa 15 Minuten) die Temperatur des Thermostaten angenommen hat. Sodann presst man ganz langsam die Lösung in das Pyknometer hinüber. Hat sich dieses ganz gefüllt, so entfernt man den Schlauch von dem von der Pipette abgewendeten Schenkel des Pyknometers und verschliesst diesen Schenkel fast ganz mit dem Finger. Geht man in dieser Weise vor, so kann Wasser aus dem Thermostaten nicht in das Pyknometer eindringen, da aus diesem fortwährend Luft entweicht. Hat die eintretende Lösung den Anfang der Teilung des Pyknometerschenkels erreicht, so verschliesst man diesen ganz mit dem Finger und löst die

[1]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **19**, 79 (1900).

Verbindung des andern Schenkels mit der Pipette. Sodann nimmt man das Pyknometer aus dem Thermostaten heraus und bringt es in eine solche Lage, dass die Lösung sich in beiden Schenkeln an irgendeiner Stelle der Teilung einstellt. Dann taucht man das Pyknometer wieder in den Thermostaten, verschliesst die eine Kapillare mit dem Finger und wartet bis das Ganze wieder die Temperatur des Thermostaten angenommen hat. Ob dies der Fall ist, erkennt man an der festen Einstellung der Flüssigkeit in dem offenen Schenkel. Man wischt das Instrument ab, und wägt es. Mittels der so erhaltenen Daten lässt sich nunmehr das spezifische Volumen der gesättigten Lösungen berechnen und durch Verwendung der betreffenden Gleichung (vgl. S. 324, Fussnote 2) deren Konzentration.

Die Ergebnisse.

12. Bei den vorläufigen Bestimmungen erhielten wir den Eindruck, dass es möglich sein würde, die Versuche bis 1500 Atmosphären fortzusetzen. Bei den definitiven Messungen stellte sich indessen folgendes heraus: Zapfte man bei Drucken bis zu 1000 Atmosphären Proben der gesättigten Lösung in drei Teilen, so war die Übereinstimmung in den gefundenen Konzentrationen dieser Teile eine sehr befriedigende, auch wenn ein derartiger Versuch bei dem nämlichen Druck wiederholt wurde. Bei 1250 und 1500 Atmosphären aber verschwand diese Übereinstimmung. Wahrscheinlich ist diese Erscheinung der starken Zunahme der Viskosität des Öls oberhalb 1000 Atmosphären zuzuschreiben, welches in der 12 m langen Kapillare, welche die Bombe mit dem Piezostaten verbindet, den Druck überträgt. Zwar trat eine bessere Übereinstimmung ein, als wir flüssigeres Öl verwendeten, dieselbe war aber oberhalb 1000 Atmosphären eine soviel schlechtere, als unterhalb dieses Druckes, dass wir die oberhalb 1000 Atmosphären ausgeführten Bestimmungen hier ausser Betracht lassen wollen.

Die hohe Viskosität des Öls hat zur Folge, dass während des Zapfens der Lösung an dem Hahn, wo dieselbe austritt, ein ganz anderer Druck herrscht, als an der Presspumpe, und das Manometer zeigt letzteren an.

Wir hoffen später in der Lage zu sein, einen Apparat zu konstruieren, in dem die hier beschriebene Störung nicht auftreten kann, und betrachten, wie soeben bereits gesagt wurde, hier nur die bis 1000 Atmosphären erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 1.
Löslichkeitsbestimmungen im System Naphthalin-Tetrachloräthan. Temperatur 30·00° C.

Versuchsnummer	Druck in Atmosphären	Konzentration (in Gramm pro 100 g Lösung) der drei abgezapften Teile der Lösung			Konzentration (in Gramm pro 100 g Lösung) Mittel
1	0	35·07		35·07	**35·07**
2	250	30·24	30·23	30·25	**30·26**
3	250	30·29	30·29	30·25	
4	500	26·43	26·41	26·43	**26·40**
5	500	26·37	26·39	26·39	
6	750	23·34	23·36	23·31	
7	750	23·33	23·30	23·32	**23·33**
8	1000	20·86	20·92	20·82	
9	1000	20·89	20·89	20·96	**20·89**

13. Beim Aufstellen einer Interpolationsgleichung, die die Ergebnisse darstellt, haben wir sowohl Gleichungen des Typus:

$$c = \alpha + \beta p + \gamma p^2, \tag{1}$$

wie solche von der Form:

$$\log c = \alpha_1 + \beta_1 p + \gamma_1 p^2 \tag{2}$$

benutzt, in denen c in beiden Fällen sowohl in Gewichtsprozenten mit Bezug auf das Lösungsmittel bzw. die Lösung wie in Molprozenten in bezug auf die Lösung ausgedrückt ist.

In sämtlichen Fällen ergaben sich die Abweichungen zwischen den gefundenen Werten von c und denen, die sich aus den Gleichungen berechnen, grösser bei Verwendung der Gleichung des Typus (1) als bei der des Typus (2), speziell wenn c in Gewichtsprozenten des Lösungsmittels ausgedrückt war.

Zur Illustration wollen wir in einem der Fälle auch die Werte mitteilen, welche mittels (1) erhalten wurden.

Drückt man die Konzentration aus in Molen Naphthalin pro 100 Mole Lösung, so findet man mittels der Methode der kleinsten Quadrate:

$$\log c = 1{\cdot}61764 - 0{\cdot}24196 \cdot 10^{-3} p + 0{\cdot}03432 \cdot 10^{-6} p^2. \tag{a}$$

Verwendet man Gewichtsprozente, so findet man in gleicher Weise:

$$\log c = 1{\cdot}54504 - 0{\cdot}26840 \cdot 10^{-3} p + 0{\cdot}0432 \cdot 10^{-6} p^2. \tag{b}$$

Wird c ausgedrückt in Gewichtsprozenten in Bezug auf das Lösungsmittel, so ergibt sich:

$$\log c = 1{\cdot}73224 - 0{\cdot}39974 \cdot 10^{-3} p + 0{\cdot}0895 \cdot 10^{-6} p^2 \tag{c}$$

und nach dem zweiten Typus:

$$c = 53{\cdot}85 - 44{\cdot}74 \cdot 10^{-3} p + 1746 \cdot 10^{-6} p^2. \tag{d}$$

14. Unsere Tabelle 2 enthält eine Übersicht über die gefundenen (Mittel)werte und die mittels der Gleichungen (a bis d) berechneten. Bei den Gleichungen (a), (b) und (c) ist der wahrscheinliche Fehler einer berechneten Konzentration etwa 0·03, bzw. 0·02 und 0·05 %.

Tabelle 2.
Löslichkeitsbestimmungen im System Naphthalin-Tetrachloräthan. Temperatur 30·00° C.

Druck in Atmosphären	Molprozent		Gewichtsprozent = 100		Gewichtsprozent Lösungsmittel = 100		
	gef.	ber. (a)	gef.	ber. (b)	gef.	ber. (c)	ber. (d)
0	41·45	41·46	35·07	35·08	54·01	53·98	53·84
250	36·25	36·25	30·26	30·24	43·39	43·44	43·75
500	31·94	32·01	26·40	26·40	35·87	35·87	35·84
750	28·51	28·54	23·33	23·34	30·43	30·39	30·11
1000	25·71	25·70	20·89	20·89	26·41	26·42	26·58

Obwohl die Übereinstimmung zwischen den gefundenen Werten und denen, die sich mittels der Gleichungen (a), (b) und (c) berechnen lassen, eine sehr gute ist, zeigt es sich doch, wie unsicher derartige Gleichungen sind, falls man sie zu einer Extrapolation benutzen will. Berechnet man nämlich den Druck, bei dem ein Minimum der Löslichkeit eintreten müsste, so liefern die Gleichungen (a), (b) und (c) bzw. die Werte $p = 3500$, 3100 und 2200 Atmosphären.

Es wäre somit verfrüht, aus diesen Zahlenwerten den Schluss ziehen zu wollen, dass die Löslichkeit bei steigendem Druck durch ein Minimum geht.

15. Zum Schlusse sei darauf hingewiesen, dass das hier studierte System ein neues Beispiel liefert für den grossen Einfluss, den der Druck auf die Löslichkeit eines Stoffes auszuüben vermag. Bei den ersten 250 Atmosphären Druckerhöhung beträgt die Löslichkeitsabnahme etwa 10·5 %, berechnet auf 100 g Lösungsmittel. Übrigens liegt hier die Abweichung vom Raoultschen Gesetze gerade nach der entgegengesetzten Richtung, als in dem System *m*-Dinitrobenzol-Äthylacetat. Dort war nämlich der Einfluss des Druckes grösser, als sich aus dem Werte von v ergeben würde. Hier ist der direkt bestimmte Wert von v gleich 0·1313 ccm/g, während der Druckkoeffizient der Löslichkeit für 0 Atmosphären nach der Gleichung

$$\frac{dlc}{dp} = \frac{-\Delta v}{RT},$$

welche gilt, falls die Lösung dem Raoultschen Gesetze folgt, im Zusammenhang mit Gleichung (a) und mit $R = 82{\cdot}07$; $T = 303{\cdot}09$; $l \cdot c = 2{\cdot}303 \log c$, und dem Wert des Molekulargewichts von $C_{10}H_8 = 128{\cdot}06$, für v den Wert $v = 0{\cdot}1082$ liefert.

Während also, falls das Raoultsche Gesetz gilt,

$$(1 - c)\left(\frac{\partial lp}{\partial c}\right)_T = -1$$

ist, erhält dieser Faktor nunmehr den Wert $-1{\cdot}21$. Der Dampfdruck der gesättigten Lösung ist somit geringer, die Dampfdruckerniedrigung grösser, als sich bei Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes aus der Konzentration der Lösung berechnen würde.

Zusammenfassung.

Es wurde die Löslichkeit des Systems Naphthalin-Tetrachloräthan bei 30·00° C. und Drucken von 0 bis 1000 Atmosphären studiert. Ein Minimum in der Löslichkeitskurve, das auf Grund analoger Untersuchungen möglich schien, liess sich in diesem Druckintervall auch an diesem System nicht nachweisen.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
Oktober 1924.

Bücherschau.

Die Atome von Jean Perrin. Mit Autorisation des Verfassers deutsch herausgegeben von A. Lottermoser. Dritte erweiterte Auflage. XX + 215 Seiten mit 16 Abbildungen im Text. 8°. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1923. Preis geh. M. 5.—.

Da die erste und zweite Auflage des Perrinschen Buches an dieser Stelle bereits in Besprechungen gewürdigt wurden (**86**, 508 und **97**, 253), genügt es, auf die Veränderungen hinzuweisen, die die neue Auflage mitbringt. Während die zweite nur kleine Änderungen des Herausgebers enthielt, im übrigen aber sich engstens an die erste französische Ausgabe anschloss, ist die neue deutsche dritte Auflage nach der zweiten französischen hergestellt worden. Man kann nicht umhin, darauf aufmerksam zu machen, dass die ganze Einteilung und auch der Hauptinhalt des Buches immer noch nicht wesentlich verändert ist. Zwar ist da und dort ganz kurz den Errungenschaften des letzten Jahrzehnts Rechnung getragen worden, auch in einem Anhang der Versuch gemacht, die neue Bohrsche Atomtheorie zu entwickeln. Das ist aber alles so knapp, dass es für den, der die Sache einigermassen kennen lernen will, nicht ausreicht. So wird z. B. die Lauesche Entdeckung nur in einem Satz gestreift.

Trotzdem bleibt dem Buch sein altbekannter Wert erhalten, und eben deswegen möchte man beinahe wünschen, dass es ganz unverändert geblieben wäre. Soll es eine Einführung in den heutigen Stand der Atomphysik werden, dann wird das mit einem Anhang von 7 Seiten nicht abgehen. Bei der Übersetzung des Anhanges wird manchmal das Verständnis durch vielleicht zu starke Anlehnung an das französische Original erschwert. So sprechen wir im Wilsonschen Versuch nicht von einer Dispersion der α-Strahlen, sondern von Ablenkung. Auf S. 199 erscheint der Beginn des 2. Abschnittes unverständlich. Solche kleine Ausstellungen können und sollen natürlich den Wert des Buches und seiner Übertragung nicht beeinträchtigen, dem wir — wie es ursprünglich war, oder ganz modernisiert! — weitere Auflagen wünschen können. *L. Schiller.*

Chemie-Büchlein. Ein Jahrbuch der Chemie. Herausgegeben von Prof. Dr. K. Bauer. Frankhsche Verlagshandlung, Stuttgart 1923.

Das kleine Büchlein hat die Aufgabe, dem gebildeten Laien über die Fortschritte der Chemie unter Berücksichtigung praktischer Anwendungen zu berichten. Es fällt angenehm auf, dass man nicht auf das chemische Rüstzeug ganz verzichtet hat, so dass in allen Fällen eine sachliche Wiedergabe möglich wurde. Die Forderung, die man an Bücher stellen muss, die sich von einem bestimmten Forschungsgebiet aus an einen grösseren Leserkreis wenden, dass richtig referiert wird trotz einer gewissen Popularität, ist hier erfüllt. Es wird über das ganze Gebiet der Chemie hinweg berichtet, darunter auch über physikalisch-chemische Probleme (beispielsweise über saueren Geschmack und einige Kolloidprobleme). *Kuhn.*

Das Wesen der Materie von Max Born. Zweite verbesserte Auflage. Julius Springer, Berlin 1922.

Die bekannte erste Auflage dieses Buches ist nach den neuesten Forschungsergebnissen ergänzt worden. So sind die Untersuchungen Astons über die Isotopie der nichtradioaktiven Elemente und die Arbeiten von Franck und Knipping über Elektronenaffinität an den entsprechenden Stellen berücksichtigt worden. *Günther.*

Das Verhalten fester Körper im Fliessbereich. Hysteresis-, Nachwirkungs- und Ermüdungserscheinungen in mechanischen, magnetischen und elektrischen Kraftfeldern. Von H. Lorenz. Erweiterte Sonderausgabe aus der Zeitschrift für technische Physik, II. und III. Jahrgang. IV + 68 Seiten mit 25 Abbildungen im Text. Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1922. 8°.

H. Lorenz hat es in den hier zusammengefassten Abhandlungen unternommen, auf gemeinsamer Grundlage — nämlich der Annahme von Umlagerungen, die „Drehteilchen" gegen elastische Richtkräfte und eine innere, von den äusseren Feldkräften unabhängige Gleitreibung erfahren — Theorien für drei innerlich verwandte Erscheinungen zu schaffen: für den Fliessvorgang fester Körper bis zum Bruche, dann dessen Grenzfall, den der lockeren Massen, und schliesslich die Magnetisierung. Die quantitative Formulierung obiger Grundannahme ist überall einfach und plausibel. Sehr erfreulich ist, dass in zahlreichen Punkten auch die Endergebnisse der Theorie mit den tatsächlichen Erscheinungen in grossen Zügen in recht gutem Einklang stehen; so z. B. ergeben sich Magnetisierungskurve und Hysteresisschleife in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Wenn auch nicht verkannt werden darf, dass wir in diesen Erscheinungsgebieten heute noch weit hinter den vor langer Zeit gewonnenen quantitativen Erfolgen der Hydrodynamik (z. B. Poiseuillesches Gesetz) zurückstehen, so ist doch jedenfalls mit Lorenz' Arbeit auf schwierigem Boden ein guter Schritt vorwärts getan. *L. Schiller.*

Felix Cornu, Blätter liebenden Gedenkens und Verstehens. Von seiner Mutter. 148 Seiten. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1923.

Dieses Buch ist dem österreichischen Mineralogen Felix Cornu geweiht, der am 23. September 1906 im 27. Lebensjahre einem Nervenleiden erlag. Es enthält ausser dem Abdruck einiger seiner Abhandlungen und einem Verzeichnis aller 57 Publikationen ein von seiner Mutter entworfenes Lebensbild und Nachrufe zahlreicher Forscher, wie z. B. der Mineralogen F. Becke, R. Görgey, B. Granigg, J. E. Hibsch, A. Himmelbauer, H. v. Höfer, H. Leitmeier, H. Stremme und des Kolloidchemikers P. P. v. Weimarn.

Cornu entdeckte u. a. die Kontraktionsfiguren beim Behandeln von Zeolithen mit Säuren, den Piezopleochroismus des blauen Steinsalzes und Sylvins und das „Gesetz der Homoisochemite"; hierunter verstand er die Erscheinung, dass Gele ein oder mehrere Kristalloide in stöchiometrischem Verhältnis zu adsorbieren vermögen, so dass Molekülverbindungen entstehen, die durch Altern in den Kristallzustand übergehen können. Vor allem hat er, in den Spuren van Bemmelens wandelnd, die Bedeutung des kolloidchemischen Zustandes für Verwitterungsvorgänge und für die Entstehung des eisernen Hutes der Erzlager aufgezeigt, die Abhängigkeit kolloider Mineralbildungen vom Klima erkannt und den Plan einer Gel-Geographie entworfen; hierzu befähigte ihn ausser seiner allgemeinen Begabung eine ungewöhnliche Mineralkenntnis. *A. Johnsen, Berlin.*

Die Kohlensuboxyde von emer. Prof. Dr. h. c. Ed. Donath und Ing. Otto Burian in Brünn. Sonderausgabe aus Band 27 der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von Herz-Breslau. Stuttgart 1924.

Eine kleine Monographie von knapp 18 Seiten. Sie bringt auf S. 1—7 einen Bericht über Versuche zur Kondensation von Kohlenoxyd von Brodie (1873) und von Berthelot (1876—1906), und über solche von Guntz, Schützenberger u. A. über die Wirkung von Kohlenoxyd auf fein verteiltes Eisen und Mangan, auf den übrigen Seiten einen solchen über die Beobachtungen von Diels, Staudinger, Jones, Stock, Ott, Hans Meyer und ihren Mitarbeitern, welche durch Wasserentziehung aus organischen Verbindungen definierte sauerstoffarme Kohlenstoffoxyde, Kohlensuboxyde erhielten.

Beide Teile sind fast ohne eigene Kritik abgefasste Referate über die besprochenen Untersuchungen. Das ist sicherlich nicht angebracht bei einer solchen Monographie, aber es tut bei dem zweiten Abschnitt nicht viel Schaden: hier haben die Autoren selbst im Allgemeinen hinreichend diskutiert, was zu den Beobachtungen und ihren Deutungen zu sagen ist.

Aber so alten und so wenig klaren Beobachtungen wie denen des ersten Abschnitts gegenüber macht ein Verzicht auf Kritik einen heute abgefassten Bericht an sich schon praktisch wertlos. Wenn aber dieser Bericht überdies noch mit einer Fülle ganz unklarer Ansichten, mit falschen, mit irreführenden Formeln durchsetzt ist, wenn wichtige, dahin gehörige Arbeiten weggelassen werden, dann wird sein Wert ein negativer, er wird schädlich.

Und das ist hier der Fall. Eisenkarbonyl erscheint als $Fe(CO)_4$, Kohlenoxyd, wenigstens solange die Untersuchungen von Berthelot wiedergegeben werden, als C_2O_2, Kohlendioxyd als C_2O_4, eine Gleichung $2\,FeO + CO = FeO + C$ findet sich, ebenso eine $Mn + CO = 2\,MnO + C$. Die Reaktion $2\,CO = C + CO_2$ halten die Verfasser für unmöglich — „Wollte man diesen Vorgang (Zersetzung von CO ‚unter Bildung von Kohlensäure und Abscheidung geringer Mengen von Kohlenstoff'), wie dies üblich war, durch eine direkte Dissoziation nach der Gleichung: $2\,CO = CO_2 + C$ erklären, so wäre nicht einzusehen, dass eine so unverkennbare Neigung zur Zersetzung, die sich schon bei 600—700° kundgibt, mit zunehmender Temperatur nicht wächst, sondern selbst bei 3000° nicht stärker ist.“ Mehr Unkenntnis physikalisch-chemischer Gesetze und physikalisch-chemischer Literatur in einem Satz zu vereinen, dürfte nicht leicht sein. Ebenso ist den Verfassern offensichtlich vollkommen unbekannt, dass die Bedingungen der Oxydation fein verteilter Metalle durch Kohlenoxyd völlig geklärt sind — insbesondere durch die Untersuchungen von Schenck.

Wenn ein Schriftchen, wie das vorliegende, als einzelnes Buch den Herausgebern der Zeitschrift zur Besprechung zugesandt worden wäre — man hätte es beiseite gelegt und die Sache wäre erledigt gewesen. Es ist aber ein Stück der von F. B. Ahrens gegründeten und seit seinem Tode von W. Herz herausgegebenen Vorträge-Sammlung, die uns im Laufe der Jahre eine Fülle guter Monographien beschert hat.

Aus dem Wunsche heraus, dass sich ähnliche Entgleisungen in dieser Sammlung nicht wiederholen mögen, ist diese Besprechung entstanden. *Bodenstein.*